



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Untersuchungen zur Anwendung des SCILL-Konzeptes auf Elektrokatalysatoren für die Sauerstoff-Reduktions- und Wasserstoff-Freisetzungsreaktion

Wolker, Thomas Artur
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00014123>

Lizenz:



CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 07 Department of Chemistry

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/14123>

Untersuchungen zur Anwendung des SCILL-Konzeptes auf Elektrokatalysatoren für die Sauerstoff- Reduktions- und Wasserstoff- Freisetzungsreaktion

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Thomas Wolker, M.Sc.
aus Heydebreck-Cosel (Polen)

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachterin:

Prof. Dr. Ulrike Kramm

Darmstadt, 2020



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Tag der Einreichung:

27. April 2020

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Juli 2020

Wolker, Thomas: Untersuchungen zur Anwendung des SCILL-Konzeptes auf
Elektrokatalysatoren für die Sauerstoff-Reduktions- und Wasserstoff-
Freisetzungsreaktion

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-141239](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-141239)

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/14123>

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2015 bis November 2018 am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg sowie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold durchgeführt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

Publikationen

I. Martinaiou, T. Wolker, A. Shahraei, G.R. Zhang, A. Janßen, S. Wagner, N. Weidler, R.W. Stark, B.J.M. Etzold, U.I. Kramm, Improved electrochemical performance of Fe-N-C catalysts through ionic liquid modification in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 375 (**2018**) 222-232

G.R. Zhang, T. Wolker, D.J.S. Sandbeck, M. Munoz, K.J.J. Mayrhofer, S. Cherevko, B.J.M. Etzold, Tuning the Electrocatalytic Performance of Ionic Liquid Modified Pt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction via Cationic Chain Engineering, *ACS Catalysis*, 8 (**2018**) 8244-8254

Poster

T. Wolker, G.-R. Zhang, N. Erini, U.I. Kramm, B. J. M. Etzold, Improving Electrocatalytic Performance of Noble-Metal-Free Catalysts by Ionic Liquid Modification, *29. Deutsche Zeolith-Tagung*, 01. - 03. März **2017**, Frankfurt am Main

T. Wolker, G.-R. Zhang, N. Erini, U.I. Kramm, B. J. M. Etzold, Improving Electrocatalytic Performance of Noble-Metal-Free Catalysts by Ionic Liquid Modification, *50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 15. - 17. März **2017**, Weimar

T. Wolker, I. Martinaiou, A. Shahraei, G.R. Zhang, A. Janßen, S. Wagner, N. Weidler, R.W. Stark, B.J.M. Etzold, U.I. Kramm, Improved electrochemical performance of Fe-N-C catalysts through ionic liquid modification in alkaline media, *Electrochemistry 2018*, 24. - 26. September **2018**, Ulm

T. Wolker, I. Martinaiou, A. Shahraei, G.R. Zhang, A. Janßen, S. Wagner, N. Weidler, R.W. Stark, B.J.M. Etzold, U.I. Kramm, Improved electrochemical performance of Fe-N-C catalysts through ionic liquid modification in alkaline media, *69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 02. - 07. September **2018**, Bologna

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, _____

Unterschrift: _____

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, _____

Unterschrift: _____

Danksagung

Die Anfertigung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung und Hilfe einer Vielzahl von Personen nicht möglich gewesen. Ich möchte daher an dieser Stelle allen danken, die während meiner Promotionszeit auf vielfältige Weise zum Gelingen meines Forschungsprojektes beigetragen haben.

Der erste Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Bastian Etzold. Während meiner langen Zeit in der Arbeitsgruppe habe ich sowohl als HiWi, Masterand und schließlich Doktorand bei ihm stets ein offenes Ohr gefunden. Dabei hat die ihm eigene Kombination von fachlicher Kompetenz und einnehmender und aufmerksamer Art für die stets hervorragende Arbeitsatmosphäre in der Gruppe gesorgt. Auch für die hilfreiche Unterstützung außerhalb des Forschungsbetriebes möchte ich mich herzlich bedanken.

Die praktische Arbeit im Labor wäre ohne die große elektrochemische Kompetenz von Dr. Gui-Rong Zhang nicht möglich gewesen. Für die unzähligen Hilfestellungen und kontinuierliche Diskussionsbereitschaft möchte ich mich bei ihm bedanken.

Meine Zeit in der Arbeitsgruppe war stets geprägt von einer tollen Arbeitsatmosphäre, die von allen Mitgliedern der Gruppe geprägt wurde. Ich werde sowohl den fachlichen Austausch als auch die privaten Gespräche mit den Kollegen sehr vermissen. Auch für die fruchtbare Zusammenarbeit mit Mitgliedern der AKs Wasserscheid und Kramm möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Während des Umzuges der Arbeitsgruppe nach Darmstadt haben die herzliche Aufnahme durch Prof. Alfons Drochner, alle anderen Mitglieder des AK Vogel und Frau Marianne Blascak zu einem reibungslosen Übergang und einer schnellen Eingewöhnung beigetragen. Dafür sei auch ihnen an dieser Stelle herzlich gedankt.

Während meiner Promotionszeit habe ich einige Studenten bei der Anfertigung ihrer Abschlussarbeiten und während ihrer Forschungspraktika betreut. Ich möchte mich bei Katharina Jeschonek, M.Sc., Sara Lena Nophut, M.Sc., Filip Rivic, B.Sc. und Johanna Sommer, B.Sc. für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Hintergrund	3
2.1 Elektrochemische Grundreaktionen in wässrigen Elektrolyten.....	3
2.1.1 Wasserstofffreisetzung und Elektrolyse.....	3
2.1.2 ORR in Brennstoffzellen	6
2.2 Elektrochemische Grundreaktionen in ionischen Flüssigkeiten	11
2.2.1 HER und HOR in ionischen Flüssigkeiten.....	11
2.2.2 ORR in ionischen Flüssigkeiten	15
2.3 Das SCILL-Konzept in der Katalyse.....	18
2.3.1 Wesentliche Ergebnisse der Forschung zur heterogenen SCILL-Katalyse..	18
2.3.2 Übertragung des SCILL-Konzeptes auf die Elektrokatalyse.....	23
2.4 Neueste Erkenntnisse zur Anwendung des SCILL-Konzeptes auf ORR-Katalysatoren .	
.....	25
3 Ziel und Umfang der Arbeit	31
4 Experimentelle Verfahren und Analysemethoden	32
4.1 Syntheseverfahren.....	32
4.1.1 Variation der Alkylkettenlänge in imidazolbasierten ILs.....	32
4.1.2 Synthese von Fe-N-C(±S).....	32
4.1.3 Synthese von MoS ₂ /C.....	33
4.1.4 Synthese von Mo ₂ C/C	33
4.1.5 Modifikation der Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten.....	33
4.2 Analysemethoden.....	34
4.2.1 Stickstoffsorption.....	34
4.2.2 Hochauflösende Stickstoffsorption.....	34
4.2.3 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	35
4.2.4 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	35
4.2.5 Elementaranalyse.....	35
4.2.6 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	35
4.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	35
4.3 Elektrochemische Charakterisierung	36
4.3.1 Pt/C (ORR)	36
4.3.2 Fe-N-C(±S) (ORR)	37

4.3.3	Pt/C (HER)	38
4.3.4	MoS ₂ /C und Mo ₂ C/C (HER)	39
5	Anwendung des SCILL-Konzeptes auf die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) – Versuchsergebnisse und Diskussion	40
5.1	Screening nach geeigneten ionischen Flüssigkeiten für die ORR auf Pt/C.....	40
5.2	Variation der Alkylkettenlänge in imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten auf Pt/C	42
5.3	Untersuchungen zu quaternären phosphonium- und ammoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten auf Pt/C	46
5.4	Übertragung des SCILL-Konzeptes auf edelmetallfreie ORR-Katalysatoren am Beispiel von Fe-N-C(±S).....	51
5.4.1	Strukturelle und textuelle Charakterisierung von Fe-N-C(±S).....	51
5.4.2	Elektrochemische Charakterisierung der ORR-Aktivität.....	55
5.4.3	Untersuchungen zum Einfluss der Elektrolyttemperatur	58
5.5	Zusammenfassung	62
6	Anwendung des SCILL-Konzeptes auf die Wasserstoff-Freisetzungsreaktion (HER) – Versuchsergebnisse und Diskussion	64
6.1	Screening nach geeigneten ionischen Flüssigkeiten für die HER auf Pt/C.....	64
6.2	Untersuchungen zu quaternären phosphonium- und ammoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten auf Pt/C	66
6.3	Übertragung des SCILL-Konzeptes auf edelmetallfreie HER-Katalysatoren am Beispiel von MoS ₂ /C und Mo ₂ C/C.....	69
6.3.1	Strukturelle und textuelle Charakterisierung	70
6.3.2	Einfluss der IL-Modifikation auf die elektrochemischen Eigenschaften.....	73
6.4	Zusammenfassung	78
7	Zusammenfassung	80
8	Abstract	84
9	Literaturverzeichnis	88
	Lebenslauf	96
10	Anhang	97
10.1	Chemikalien und Materialien	97
10.2	Charakterisierungen	98

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
BET	<u>B</u> runauer- <u>E</u> mmett- <u>T</u> eller (Berechnungsmethode für Sorptionsmessungen)
CV	<u>C</u> yclo <u>v</u> oltammetrie
DFT	<u>D</u> ichtefunktional <u>t</u> heorie
EAS	Elektrochemische aktive Oberfläche (engl. <i><u>E</u>lectrochemically <u>A</u>ctive <u>S</u>urface</i>)
EIS	<u>E</u> lektrochemische <u>I</u> mpedanzspektroskopie
FTIR	<u>F</u> ourier- <u>T</u> ransformations- <u>I</u> nfrarot-Spektroskopie
HER	Wasserstofffreisetzungsreaktion (engl. <i><u>H</u>ydrogen <u>E</u>volution <u>R</u>eaction</i>)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i><u>I</u>nductively <u>C</u>oupled <u>P</u>lasma <u>M</u>ass <u>S</u>pectrometry</i>)
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. <i><u>I</u>onic <u>L</u>iquid</i>)
OER	Sauerstofffreisetzungsreaktion (engl. <i><u>O</u>xygen <u>E</u>volution <u>R</u>eaction</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. <i><u>O</u>xygen <u>R</u>eduction <u>R</u>eaction</i>)
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. <i><u>P</u>roton <u>E</u>xchange <u>M</u>embrane <u>F</u>uel <u>C</u>ell</i>)
QSDFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i><u>Q</u>uenched <u>S</u>olid <u>D</u>ensity <u>F</u>unctional <u>T</u>heory</i>)
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl. <i><u>R</u>eversible <u>H</u>ydrogen <u>E</u>lectrode</i>)
SCILL	Heterogener Katalysator, der mit einer ionischen Flüssigkeit beschichtet ist (engl. <i><u>S</u>olid <u>C</u>atalyst with <u>I</u>onic <u>L</u>iquid <u>L</u>ayer</i>)
TEM	<u>T</u> ransmissionselektronen <u>m</u> ikroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i><u>X</u>-Ray <u>P</u>hotoelectron <u>S</u>pectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i><u>X</u>-Ray <u>D</u>iffraction</i>)

Verzeichnis der ionischen Flüssigkeiten – Kationen

Abkürzung	Name
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
[BMMIM]	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium
[BMPYRR]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
[DBIM]	1-Decyl-3-methylimidazolium
[EIM]	1-Ethylimidazolium
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[HMIM]	1-Hexyl-3-methylimidazolium
[MTBD]	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
[N ₄₄₄ C ₄ SO ₃ H]	Tributyl(4-sulfobutyl)ammonium
[N ₈₈₈ C ₄ SO ₃ H]	Trioctyl(4-sulfobutyl)ammonium
[P ₁₄₄₄]	Tributylmethylphosphonium
[P ₄₄₄ C ₄ SO ₃ H]	Tributyl(4-sulfobutyl)phosphonium
[P ₈₈₈ C ₄ SO ₃ H]	Trioctyl(4-sulfobutyl)phosphonium

Verzeichnis der ionischen Flüssigkeiten – Anionen

Abkürzung	Name
[beti]	Bis(perfluoroethylsulfonyl)-imid
[dca]	Dicyanamid
[FAP]	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
[MeSO ₃]	Methylsulfonat
[n-C ₈ H ₁₇ OSO ₃]	n-Octylsulfat
[NTf ₂]	Bis(trifluormethylsulfonyl)-imid
[OTf]	Triflat
[SbF ₆]	Hexafluoroantimonat(V)

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	V
j	Elektrische Stromdichte	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
j_k	Kinetische Stromdichte	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
MSA	Massenspezifische Aktivität	$\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$
S	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
SA	Spezifische Aktivität	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
V	Volumen	l
α	Porenfüllgrad	%
η	Überspannung	V
θ	Oberflächenbedeckungsgrad	%
v	Scanrate	$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund einer wachsenden Weltbevölkerung, eines steigenden globalen Energiebedarfes sowie der Herausforderungen durch den Klimawandel kommt der Entwicklung von nachhaltigen Lösungen zur Energieversorgung eine zentrale Bedeutung zu [1]. Dabei muss die zu entwickelnde Energieversorgung der Zukunft in einer enormen Größenordnung funktionieren. Prognosen zufolge müsste die durch erneuerbare Energien bereitzustellende Leistung bis 2050 im Bereich zwischen 10 und 30 TW liegen, um den Energiebedarf zu decken und gleichzeitig den Anstieg der Konzentration an CO₂ in der Atmosphäre begrenzen zu können [2].

Unter diesen Rahmenbedingungen nimmt der Einsatz elektrochemischer Reaktionen eine Schlüsselrolle in der Entwicklung von Energieversorgungskonzepten ein. Die aus regenerativen Quellen meist gewonnene Form der elektrischen Energie ist aufgrund der fluktuierenden Natur von z. B. Wind und Sonne Schwankungen unterworfen. Zu Speicherzwecken kann diese elektrische Energie mittels elektrochemischer Reaktionen in chemische Energie überführt werden [3-5]. Die so gewonnenen Treibstoffe können dann an anderer Stelle eingesetzt werden, um wiederum elektrische Energie bereitzustellen [6, 7].

Dabei treten unterschiedliche elektrochemische Prozesse auf, die jedoch alle auf den Einsatz effizienter Elektrokatalysatoren zur Beschleunigung der Reaktionen angewiesen sind. Wie auch in der klassischen heterogenen Katalyse ist dabei eine Optimierung der Parameter Aktivität, Selektivität und Stabilität nötig [5]. Daher steht die Suche nach leistungsfähigen Elektrokatalysatoren im Fokus weltweiter Forschungstätigkeiten. Durch verschiedene Strategien konnten dadurch in den letzten Jahren Fortschritte erzielt werden. Dazu zählen beispielsweise der Einsatz von Metalllegierungen mit hochaktiven Oberflächenstrukturen [7], die Entwicklung edelmetallfreier Alternativen zu gängigen Elektrokatalysatoren [8] sowie die Kombination von Erkenntnissen aus theoretischen Arbeiten mit experimentellen Methoden [1].

In dieser Arbeit wird eine weitere Strategie zur Optimierung von Elektrokatalysatoren untersucht. Durch die Modifikation poröser Materialien mit einer Schicht aus einer ionischen Flüssigkeit werden sogenannte SCILL-Katalysatoren gewonnen (engl. *Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*). Dadurch entsteht in der Nähe der katalytisch aktiven Zentren eine neue Reaktionsumgebung, welche die katalytischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien verändern kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Kenntnisse darüber gewonnen werden, inwiefern sich dieses Konzept in zwei der vier elektrochemischen Grundreaktionen von Wasser und seinen Bestandteilen Sauerstoff und Wasserstoff anwenden lässt. Diese sind die

Wasserstofffreisetzungsreaktion (engl. *H*ydrogen Evolution Reaction, HER) und die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. O*xygen* Reduction Reaction, ORR).

2 Hintergrund

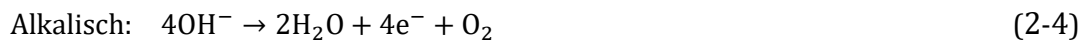
2.1 Elektrochemische Grundreaktionen in wässrigen Elektrolyten

2.1.1 Wasserstofffreisetzung und Elektrolyse

Wasserstoff ist ein vieldiskutierter und attraktiver möglicher Energieträger der Zukunft [1, 2]. Dieser kann über das Verfahren der Wasserelektrolyse mit „grünem“ Strom ohne den Einsatz fossiler Ressourcen gewonnen werden. Die elektrolytische Spaltung von Wasser erfolgt dabei in den beiden Teilreaktionen der kathodischen Wasserstofffreisetzung (engl. *Hydrogen Evolution Reaction*, HER) und der anodischen Sauerstofffreisetzungsreaktion (engl. *Oxygen Evolution Reaction*, OER). Je nach pH-Wert der wässrigen Elektrolytlösung ergeben sich unterschiedliche Reaktionsgleichungen. So lassen sich für die HER folgende Gleichungen formulieren:



Für die OER gelten folgende Reaktionsgleichungen:



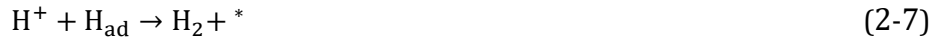
Das thermodynamische Mindestpotential zur Elektrolyse von Wasser beträgt unabhängig vom pH-Wert unter Standardbedingungen 1,23 V; in der Realität sind jedoch zur Überwindung der trägen Reaktionskinetik deutlich höhere Potentiale nötig, um eine Reaktion makroskopisch beobachten zu können [9]. Das reale Betriebspotential E_{Betr} setzt sich aus dem thermodynamischen Potential E_{rev} und den zur Überwindung der kinetischen Limitierungen der anodischen (η_a) und kathodischen Reaktion (η_c) sowie sonstigen Beiträgen (η_{sonst}) wie beispielsweise dem Elektrolytwiderstand zusammen [4]:

$$E_{\text{Betr}} = E_{\text{rev}} + \eta_a + \eta_c + \eta_{\text{sonst}} \quad (2-5)$$

Um die Beiträge der Teilreaktionen möglichst gering zu halten, werden sowohl für die HER als auch die OER effiziente Elektrokatalysatoren benötigt. Zur rationalen Weiterentwicklung dieser Katalysatorsysteme ist die Kenntnis der Reaktionsmechanismen nötig. Im Folgenden konzentriert sich die Darstellung auf die HER, da in dieser Arbeit keine OER-Katalysatoren untersucht worden sind und sich die Reaktionsmechanismen der OER aus der Umkehrung der später beschriebenen ORR-Reaktionen ergeben. Für die HER liegt auch bei den Reaktionsmechanismen eine Abhängigkeit vom pH-Wert vor. In sauren Medien kann die Reaktion in drei Teilschritten ablaufen [10, 11]. Zunächst wird in der sogenannten VOLMER-Reaktion ein Wasserstoffatom gebildet und auf einem freien Adsorptionsplatz der Katalysatoroberfläche (*) gebunden (H_{ad}):



Im weiteren Verlauf sind zwei Pfade möglich. Im HEYROVSKY-Schritt erfolgt die Bildung von Wasserstoff durch die Reaktion eines gebundenen Wasserstoffatoms mit einem Proton im Elektrolyten:



In der alternativen TAFEL-Reaktion werden zwei adsorbierte Wasserstoffatome zu elementarem Wasserstoff vereinigt:

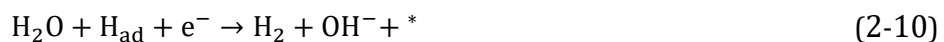


Der jeweils geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist experimentell über die Steigung im Tafel-Plot (η vs. $\log(j)$) zugänglich; für den TAFEL-Schritt als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion spricht eine Steigung von $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, während die Steigungen für den HEYROVSKY-Schritt $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ und für den VOLMER-Schritt $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ betragen [12, 13]. Unabhängig vom genauen Reaktionspfad spielen in jedem Fall adsorbierte Wasserstoffatome eine wesentliche Rolle. Dies erklärt, warum sich zur Beschreibung und Vorhersage der HER-Aktivität eines Katalysators die Gibbs-Energie der Wasserstoffadsorption eignet. Bindet ein Katalysator den Wasserstoff zu stark, wird die Desorption im abschließenden HEYROVSKY- bzw. TAFEL-Schritt erschwert und diese Reaktionen werden dadurch geschwindigkeitsbestimmend, während bei zu schwacher Bindung der anfängliche VOLMER-Schritt behindert wird; für hochaktive HER-Katalysatoren wie Platin beträgt die Gibbs-Energie der Wasserstoffadsorption in etwa $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sodass Wasserstoff weder zu stark noch zu schwach gebunden ist und die beschriebenen Extremfälle nicht auftreten [1, 11, 14].

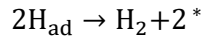
In alkalischen Elektrolyten treten analog zwei potentielle Reaktionspfade auf. Aufgrund der geringen Protonenkonzentration unterscheiden sich diese jedoch von den Teilschritten in sauren Medien [13]. So erfolgt die Bildung des adsorbierten Wasserstoffatoms im VOLMER-Schritt nicht ausgehend von einem Proton, sondern von der Dissoziation eines Wassermoleküls [15]:



Verläuft die Reaktion nach dem VOLMER-HEYROVSKY-Pfad, so erfolgt die Bildung von Wasserstoff durch die Reaktion eines gebundenen Wasserstoffatoms mit einem freien Wassermolekül:



Alternativ kann auch im Alkalischen die Kombination von zwei adsorbierten Wasserstoffatomen zu elementarem Wasserstoff erfolgen:



(2-11)

Im alkalischen Elektrolyten liegen somit wiederum in beiden möglichen Reaktionspfaden adsorbierte Wasserstoffatome vor. Auch für diese Medien liegen in der Literatur Berichte vor, in denen die HER-Aktivität mit der Wasserstoffbindungsenergie korreliert werden konnte, wie in Arbeiten von SHENG *et al.* [16, 17]. Andere Autoren berichten jedoch von abweichenden Erkenntnissen. In einigen Fällen wird die initiale Dissoziation eines Wassermoleküls im VOLMER-Schritt als zusätzliche Barriere identifiziert, die zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden kann [5, 18]. Somit kann für die HER-Katalysatoren festgehalten werden, dass für den Fall saurer Elektrolyte weitgehend akzeptierte Erkenntnisse über die Reaktionsmechanismen und zur Aktivitätsvorhersage und Optimierung relevante Parameter vorliegen. In alkalischen Medien hingegen ergibt sich ein komplexeres Bild, sodass zur vollständigen Aufklärung noch weiterer Forschungsbedarf besteht [5].

Platinkatalysatoren besitzen eine exzellente HER-Aktivität in sauren Medien. Die begrenzte Verfügbarkeit und der Preis von Platin sind jedoch begrenzende Faktoren für einen kommerziellen Einsatz [19]. Dies motivierte eine intensive Suche nach edelmetallfreien Alternativen. Dabei zeichnen sich insbesondere die Kanten von MoS₂ [20, 21] sowie Metallcarbide wie Mo₂C [19, 22] durch hohe elektrokatalytische Aktivität aus. In alkalischen Elektrolyseuren bietet sich der Einsatz von Nickel und seinen Legierungen mit beispielsweise Molybdän als gute Möglichkeit zur edelmetallfreien Produktion von Wasserstoff an [23, 24].

Neben der erwünschten Rolle als Reaktion zur Gewinnung von Wasserstoff im Rahmen der Elektrolyse von Wasser tritt die HER jedoch auch noch in anderen Kontexten auf. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die elektrochemische Reduktion von CO₂. Diese Reaktion bietet theoretisch die Möglichkeit, das durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe freigesetzte CO₂ wieder zu binden, indem es in Treibstoffe oder andere nützliche Moleküle umgesetzt wird [3]. Eine besondere Herausforderung dieser Reaktion liegt in der großen Vielzahl an möglichen Reaktionsprodukten. So werden je nach eingesetztem Elektrokatalysator beispielsweise CO, Formiate, Methan, Methanol und verschiedene C₂-Kohlenwasserstoffe gebildet [25]. Neben diesem Selektivitätsproblem ist auch die langsame Reaktionskinetik eine Herausforderung. Dadurch müssen deutlich negativere Spannungen angelegt werden, als es die thermodynamischen Standardpotentiale vermuten lassen. Bei derart negativen Potentialen tritt in wässrigen Lösungen die HER als unerwünschte Nebenreaktion in Erscheinung, sodass eine möglichst geringe HER-Aktivität eine notwendige Bedingung für Elektrokatalysatoren zur CO₂-Reduktion ist [25, 26].

Ein weiteres Beispiel für das unerwünschte Auftreten der HER ist die elektrochemische Produktion von Ammoniak. Die weltweite Produktion von Ammoniak erfolgt hauptsächlich nach dem Haber-Bosch-Verfahren, welches als eines der wichtigsten chemischen Verfahren überhaupt etwa 3-5 % der weltweiten Erdgasproduktion verbraucht und aufgrund der benötigten harschen Reaktionsbedingungen von 300 bis 500 °C und bis zu 300 bar für etwa 1-2 % des weltweiten Energiebedarfs verantwortlich ist [27, 28]. Ein elektrochemisches Verfahren könnte bei deutlich mildernden Bedingungen ablaufen und somit den Energiebedarf senken. Das Standardpotential der Reaktion von Stickstoff zu Ammoniak im alkalischen Medium liegt bei -0,148 V vs. RHE; somit ist auch im Fall der elektrochemischen Ammoniakproduktion die HER eine Nebenreaktion, sodass analog zur CO₂-Reduktion die erfolgreiche Suche nach Katalysatoren mit einer geringen HER-Aktivität eine wesentliche Voraussetzung für die Etablierung dieses Verfahrens ist [27].

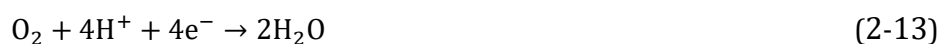
Für die HER stehen somit hochaktive Elektrokatalysatoren zur Verfügung, durch die Wasserstoff bei sehr geringen Überpotentialen produziert werden kann. Bei kathodischen Reaktionen in wässrigen Elektrolyten tritt diese Grundreaktion häufig als Konkurrenzreaktion auf, weshalb die selektive Unterdrückung dieser Reaktion für eine wirtschaftliche Prozessführung von großem Interesse ist.

2.1.2 ORR in Brennstoffzellen

Die bisher vorgestellten elektrochemischen Grundreaktionen treten bei der Elektrolyse von Wasser zur Produktion von Wasserstoff auf. Der so hergestellte Wasserstoff kann als Energieträger dienen und an anderer Stelle zur Bereitstellung von elektrischem Strom eingesetzt werden (siehe Abbildung 2-1). Ein bedeutsames elektrochemisches Verfahren zur Umwandlung der chemischen Energie von Wasserstoff in elektrische Energie ist die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC), deren schematische Funktionsweise in Abbildung 2-1 dargestellt ist. Grundlage der PEMFC ist die Oxidation eines Brennstoffs (in der Regel Wasserstoff) durch Sauerstoff, wobei die Teilreaktionen durch die Verwendung der namensgebenden Membran als Elektrolyt voneinander getrennt sind. An der Anode wird Wasserstoff in der Wasserstoffoxiationsreaktion (HOR) umgesetzt, die die Umkehrreaktion zur HER ist:



Die Protonen werden durch die Membran auf die Kathodenseite geleitet, wo sie bei der Reduktion von Sauerstoff (ORR) verbraucht werden. Die ORR ist die Umkehrreaktion zur OER:



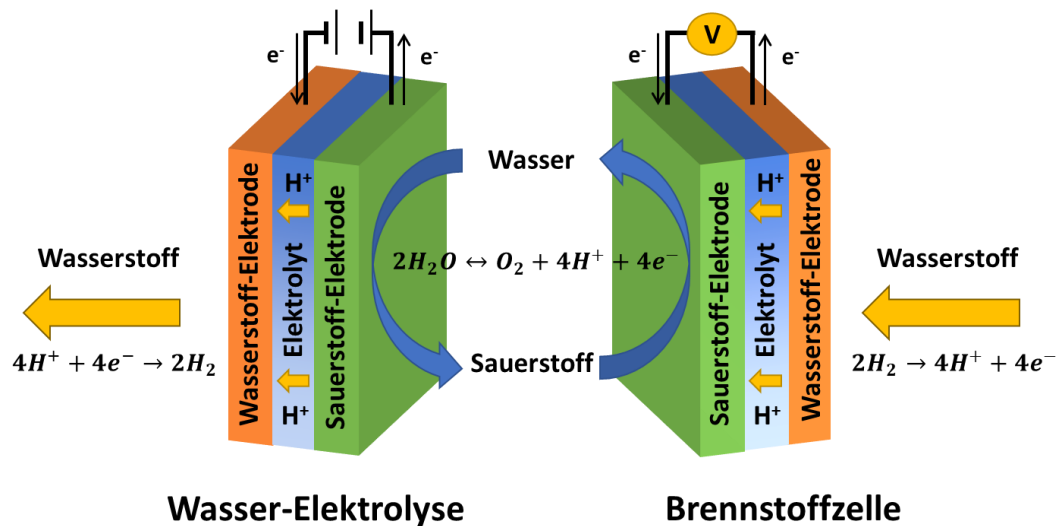


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der möglichen Kombination von Wasser-Elektrolyse und Brennstoffzelle. Durch die Elektrolyse wird Wasser gewonnen, der in der Brennstoffzelle als Brennstoff zur Bereitstellung von elektrischem Strom dienen kann. Abbildung adaptiert von [29] mit Erlaubnis von The Royal Society of Chemistry.

Die im Reaktionsverlauf freiwerdenden Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis geleitet und können zum Betrieb von elektrischen Geräten genutzt werden. Aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur und hohen Leistungsdichte eignen sich PEMFCs insbesondere für die Anwendung in Automobilen [7].

Als Umkehrreaktion der Wasserelektrolyse ergibt sich aus thermodynamischer Betrachtung bei Standardbedingungen eine maximal erzielbare Spannung von 1,23 V. Wie in Abbildung 2-2 dargestellt ist, wird dieser Wert jedoch im realen Betrieb nicht erreicht. Analog zu dem in Gleichung (2-5) beschriebenen Zusammenhang führen Beiträge der kinetischen Limitierung auf Kathoden- und Anodenseite sowie sonstige Beiträge aus Ohm'schen Widerständen dazu, dass die abgegebene Spannung aus Brennstoffzellen deutlich unterhalb der maximalen Spannung bleibt. Aus Abbildung 2-2 geht hervor, dass der Beitrag der Kathodenseite an den Verlusten deutlich ausgeprägter ist als der Anteil der Anodenseite. Die HOR verläuft beim Einsatz von Platin als Anodenkatalysator so schnell, dass sich sehr geringe Überspannungen ergeben und der Beitrag an den Gesamtverlusten vernachlässigbar gering ist [30]. Die ORR auf der Kathodenseite läuft hingegen selbst beim Einsatz guter Katalysatoren wie Platin so langsam ab, dass die resultierende Überspannung einen wesentlichen Anteil an den Gesamtverlusten hat.

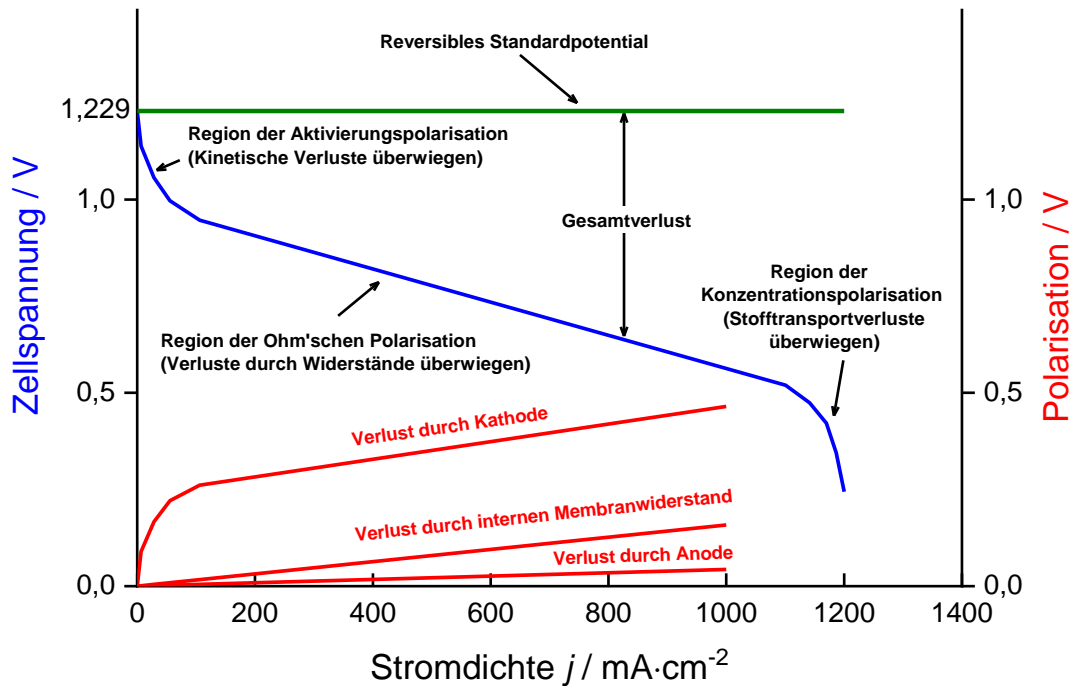


Abbildung 2-2: Typische Polarisationskurve einer PEMFC und die Beiträge der einzelnen Bestandteile an der gesamten Überspannung. Adaptiert mit Erlaubnis aus [31]. Copyright 2004, The Electrochemical Society.

Um diesen Einfluss zu verstehen, ist es wiederum zweckmäßig, den Reaktionsmechanismus der ORR zu betrachten. Wie aus Gleichung (2-13) hervorgeht, werden im Laufe der vollständigen Reduktion von Sauerstoff 4 Elektronen übertragen. Hierfür kommt eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionspfade in Betracht. So kann zunächst in einem 2-Elektronenprozess Wasserstoffperoxid gebildet werden:



Dieses kann anschließend weiter zu Wasser umgesetzt werden. Alternativ kann die Reaktion in einem direkten 4-Elektronenprozess erfolgen; während die erste Variante bei wenig aktiven metallbasierten ORR-Katalysatoren beobachtet wird, verläuft die Reaktion beim besten Reinmetallkatalysator Pt über den direkten 4-Elektronenpfad [32]. Im Unterschied zur HER kann es bei der ORR somit zum Auftreten eines Nebenproduktes kommen. Da selbst geringe Spuren von Wasserstoffperoxid einen negativen Einfluss auf die Stabilität der eingesetzten Elektrokatalysatoren haben, kommt der Selektivität von ORR-Katalysatoren in Richtung des direkten Reaktionspfades eine besondere Bedeutung zu [33].

Der direkte 4-Elektronenpfad der ORR kann über zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen verlaufen [34], die im Folgenden dargestellt werden. Beim dissoziativen Mechanismus erfolgt die Reaktion in drei Schritten:



Bei dieser Variante kommt es im ersten Schritt zur namensgebenden Dissoziation einer O-O-Bindung. Somit kommen auch im weiteren Reaktionsverlauf keine adsorbierten O₂-Spezies vor, sodass eine Bildung von H₂O₂ ausgeschlossen ist [35]. Alternativ dazu kann die Reaktion auch nach einem assoziativen Mechanismus erfolgen:



Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Mechanismen liegt in der Bildung von O_{ad}. Im Gegensatz zum dissoziativen Mechanismus tritt im Reaktionsverlauf des assoziativen Mechanismus adsorbiertes O₂ auf, sodass Nebenreaktionen zur Bildung von H₂O₂ möglich sind [35]. Beide Mechanismen verlaufen nach der Bildung von O_{ad} identisch.

Aus den Reaktionsgleichungen geht ein zweiter Unterschied zwischen ORR und HER hervor. Während bei der HER nur eine adsorbierte Spezies vorliegt, treten im Verlauf der ORR bis zu drei unterschiedliche adsorbierte Spezies auf. Ein optimaler Katalysator müsste hinsichtlich aller auftretenden Spezies eine optimale Bindungsenthalpie besitzen. Wie in Arbeiten von KOPER und NØRSKOV *et al.* für unterschiedliche metallische und oxidische Oberflächen gezeigt wurde, skalieren diese Bindungsstärken jedoch in festen Abständen zueinander und können somit nicht unabhängig voneinander verändert werden, sodass auch für die besten bekannten ORR-Katalysatoren beträchtliche Überspannungen nötig sind [36, 37].

Platinbasierte Katalysatoren bilden auf Grund ihrer guten Aktivität und Stabilität die bestuntersuchte Gruppe der ORR-Katalysatoren und werden häufig als Referenz zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit von neu entwickelten Katalysatoren herangezogen [38]. Die Suche nach Möglichkeiten, die benötigte Menge des seltenen und teuren Edelmetalls Platin in diesen Systemen ohne die Beeinträchtigung der elektrokatalytischen Aktivität reduzieren zu können, hat zu verschiedenen Entwicklungsrichtungen geführt. So wurde in mehreren Arbeiten der Zusammenhang zwischen der Geometrie der eingesetzten Platinnanopartikel und den

elektrokatalytischen Eigenschaften untersucht; dadurch wurde versucht, Parameter wie die Größe und Form der Partikel sowie den Anteil an hochaktiven Kristallebenen an der Oberfläche zu optimieren [7, 38]. Eine weitere Möglichkeit der Edelmetallreduzierung liegt in der Legierung von Platin mit anderen Metallen. In einer Pionierarbeit von STAMENKOVIC et al. konnte gezeigt werden, dass die oberflächenspezifische Aktivität von $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ -Einkristalloberflächen bei 0,9 V etwa zehnmal so hoch wie die der korrespondierenden reinen Platinoberfläche ist [39]. In der Folge wurden unterschiedliche Legierungselemente wie Fe, Co, Ni und Cu erfolgreich getestet und Versuche zur Optimierung der Morphologie der Nanopartikel unternommen [40].

Neben der Reduzierung des Edelmetallanteils wird auch der Einsatz (edel-)metallfreier Katalysatoren untersucht. Dotierte Kohlenstoffmaterialien wie stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhrchen spielen für diese Klasse von Elektrokatalysatoren eine entscheidende Rolle. Sie können beispielsweise als eigenständige ORR-Katalysatoren eingesetzt werden, die in alkalischen Medien eine gute Aktivität und Stabilität zeigen [41]. Daneben bilden sie mit den Übergangsmetallen Fe und Co die Klasse der Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren, die zu den vielversprechendsten Varianten von edelmetallfreien ORR-Katalysatoren für den Einsatz in sowohl sauren als auch alkalischen Medien gehören [8].

Zusammenfassend bleibt trotz der vielfältigen Entwicklungen im Bereich der Elektrokatalyse der ORR die träge Kinetik dieser Reaktion weiterhin ein Problem. Um die Effizienz und die Wettbewerbsfähigkeit der Brennstoffzellentechnologie zu erhöhen, kommt somit der Verringerung der Überpotentiale bei dieser Reaktion eine Schlüsselrolle zu.

2.2 Elektrochemische Grundreaktionen in ionischen Flüssigkeiten

Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, nehmen elektrochemische Grundreaktionen eine Schlüsselstellung zur Realisierung möglicher Energie- und Kohlenstoffkreisläufe der Zukunft ein. Für einen (groß-)technischen Einsatz dieser Reaktionen ist die Optimierung der eingesetzten Materialien und Medien von großer Bedeutung. Auch die Wahl geeigneter Elektrolyte trägt dazu bei, elektrokatalytische Prozesse zu verbessern. Im Folgenden wird ein Überblick darüber gegeben, wie der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (engl. *Ionic Liquids*, ILs) als Reaktionsmedium einen Einfluss auf elektrochemische Grundreaktionen nimmt.

ILs sind vollständig aus Ionen aufgebaut und weisen nach gängiger Definition einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C auf; durch die Kombination verschiedener Ionensorten kann ein breites Spektrum von Eigenschaften abgedeckt werden, wobei hohe Viskositäten und niedrige Dampfdrücke typisch für diese Klasse von Verbindungen sind [42]. Für den Einsatz in der Elektrokatalyse sind insbesondere auch die elektrochemischen Eigenschaften von ILs interessant. So besitzen ILs hohe Ionenleitfähigkeiten von bis zu 0,1 S·cm⁻¹ [43]. Häufig zeichnen sie sich auch durch eine hohe elektrochemische Stabilität aus. Dadurch können ILs in einem breiten Potentialbereich eingesetzt werden [43, 44].

2.2.1 HER und HOR in ionischen Flüssigkeiten

Die Verwendung von ILs als Elektrolyten kann sich auf unterschiedliche Art und Weise auf elektrochemische Grundreaktionen auswirken. Dies soll zunächst am Beispiel der HER/HOR gezeigt werden. MENG *et al.* untersuchten das HER-Verhalten von Elektroden aus Platin, Gold, Molybdän, Nickel und Titan in der IL [EMIM][NTf₂] [45]. Als Protonenquelle diente in den Versuchen H[NTf₂]. Die gewählten Metalle besitzen deutlich verschiedene Bindungsstärken zu Wasserstoff, sodass sich die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der HER in wässrigen Elektrolyten über 5 Größenordnungen erstrecken. Dieses Verhalten wurde von den Autoren auch bei den Versuchen in der IL beobachtet, wobei sich eine neue Reihenfolge der Aktivitäten ergab. So zeigte Nickel in der IL eine niedrigere Aktivität als im wässrigen Elektrolyten, während bei Molybdän eine höhere Aktivität beobachtet wurde (vgl. Abbildung 2-3). Ferner wurde von den Autoren auch ein abweichendes Verhalten bezüglich der Reaktionsmechanismen beobachtet. Während die verwendeten Elektroden in wässrigen Elektrolyten unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte besitzen, wurde in der IL für alle eingesetzten Metalle der initiale VOLMER-Schritt als limitierende Reaktion identifiziert.

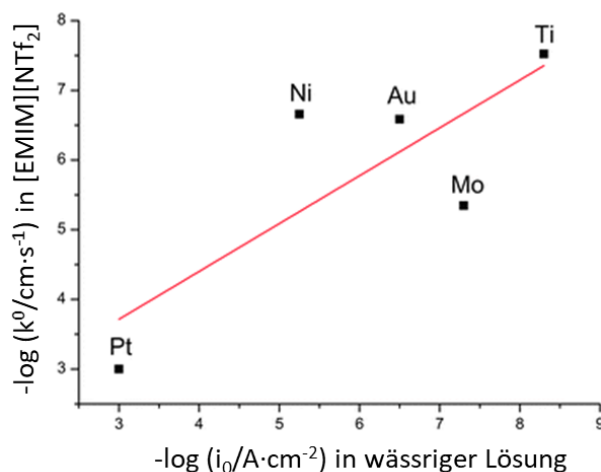


Abbildung 2-3: Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers bei der Reduktion von $\text{H}[\text{NTf}_2]$ in der IL $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ und der Austauschstromdichte in wässriger Lösung von fünf Elektrodenmaterialien. Adaptiert von [45] mit Erlaubnis der Besitzergesellschaften der Zeitschrift PCCP.

Weitere Unterschiede zwischen wässrigen Elektrolyten und ILs zeigen sich bei der Betrachtung der Stofftransporteigenschaften. Grundsätzlich führt die hohe Viskosität von ILs zu langsamen Stofftransportprozessen, was insbesondere bei diffusionslimitierten Prozessen von Bedeutung ist [46]. Aber auch hinsichtlich der auftretenden Mechanismen des Stofftransportes ergeben sich Unterschiede. BENTLEY *et al.* untersuchten mit Hilfe von Chronoamperometrie und Cyclovoltammetrie an Mikroelektroden die HER in unterschiedlichen ILs [47]. Als Protonenquelle diente auch bei diesen Versuchen $\text{H}[\text{NTf}_2]$. Aus den Daten der elektrochemischen Untersuchungen wurden Diffusionskoeffizienten für den Protonentransport berechnet, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Selbstdiffusionskoeffizienten der $[\text{NTf}_2]$ -Anionen aus NMR-Untersuchungen zeigten. Daraus schlossen die Autoren, dass in den verwendeten ILs keine dissoziierten Protonen vorliegen und der Stofftransport von Protonen somit nur in Form der protonierten Spezies $\text{H}[\text{NTf}_2]$ erfolgen kann. Im Gegensatz dazu können Protonen in wässrigen Elektrolyten nach dem GROTTHUß-Mechanismus durch das Lösen und Knüpfen von Wasserstoffbrücken mehr als 100-mal so schnell transportiert werden [47]. Bei Untersuchungen zur HER in der IL $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ haben MENG *et al.* mit chronoamperometrischen Messungen den Diffusionskoeffizienten von $\text{H}[\text{NTf}_2]$ bei 20 °C zu $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt, während für H_2 ein Wert von $5,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt wurde [46]. Somit ergibt sich zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit von Edukt und Produkt der HER in diesem Fall ein Unterschied von etwa einer Größenordnung. ILs besitzen typischerweise kleine Hohlräume zwischen Anionen und Kationen, durch die Wasserstoff aufgrund seiner geringen Größe schnell transportiert werden kann. Derartige Effekte bei der Verwendung von ILs als Elektrolyten führen dazu, dass sich die Konzentrationen der Edukte und Produkte an der Elektrode deutlich von den Werten unterscheiden, die aus der für wässrige Elektrolyten klassischen Modellannahme der Ausbildung

eines Nernst'schen Gleichgewichtes mit vergleichbaren Stofftransportgeschwindigkeiten für Edukte und Produkte resultieren würden [48].

Zur Klärung der Frage, welchen Beitrag die Struktur der eingesetzten Kationen und Anionen auf die beobachteten elektrokatalytischen Effekte liefert, untersuchten MENG *et al.* die Aktivität von Platinelektroden bzgl. HER und HOR in unterschiedlichen ILs [49]. Durch die Kombination von Cyclovoltammetrie mit anschließender Modellierung konnten die Standardelektrodenpotentiale bestimmt werden. Bei den vier untersuchten ILs mit verschiedenen Kationen und dem Anion [NTf₂]⁻ ergaben sich kaum Abweichungen, während die Variation des Anions zu [OTf]⁻ und [BF₄]⁻ zu einer Verschiebung des Potentials in negativer Richtung führte. Daraus schlossen die Autoren, dass die Kationen nur eine untergeordnete Rolle spielen, während der Einfluss des Anions dominiert. Eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen ist die stärkere Interaktion zwischen Protonen und den Anionen [OTf]⁻ und [BF₄]⁻ im Vergleich zu [NTf₂]⁻, welche die Oxidation von Wasserstoff begünstigen könnte [49].

Das Anion nimmt auch in einer Untersuchung von TANG *et al.* eine zentrale Rolle in der Katalyse der HOR ein [50]. Durch eine anodische Vorbehandlung der eingesetzten Platinelektrode in [Bmpy][NTf₂] wurden [NTf₂]⁻-Radikale gebildet und an die Elektrodenoberfläche gebunden. Dies führte zu einer Verschiebung des HOR-Peaks zu negativeren Potentialen. Die Autoren führten dies auf einen katalytischen Effekt der gebildeten Radikale zurück. Belege für einen Einfluss dieser neu gebildeten Oberflächenspezies auf den Mechanismus der HOR wurden mit Hilfe von Potentialsprungmethoden sowie DFT-Rechnungen gefunden.

Wie bereits beschrieben, begrenzen die hohe Viskosität der ILs und die damit einhergehende Verlangsamung des Stofftransportes die Einsatzmöglichkeiten als Elektrolyten. Um dies zu umgehen, kann die IL konventionellen wässrigen Elektrolyten als Additiv beigelegt werden. Dies wurde von AMARAL *et al.* für den Fall von Platinelektroden in alkalischen Medien untersucht [51]. Dabei wurde die HER-Kinetik in 8 M KOH-Lösung vor und nach der Zugabe von 1 und 2 Vol.-% der ILs [Emim][Ac], [Emim][EtSO₄] und [Emim][MeSO₃] verglichen. Mit Hilfe der Tafel-Analyse wurden die Austauschstromdichten ermittelt, die ein Maß für die katalytische HER-Aktivität sind. In den meisten Fällen führte die Zugabe zu einer Erhöhung der bestimmten Austauschstromdichte. Am deutlichsten fiel der Anstieg im Fall von 2 Vol.-% [Emim][MeSO₃] auf, wobei ein Anstieg von ursprünglich $8,08 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ beobachtet wurde. Der positive Einfluss der IL-Zugabe äußerte sich auch in den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie. Über den gesamten Frequenzbereich wurde eine Abnahme des Wechselstromwiderstandes nach Zugabe der IL beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen wurde in der Adsorption von Ionen aus der IL auf der Elektrodenoberfläche

gefunden. Diese könnte einen Einfluss auf die Adsorption von Wasserstoff sowie auf die Ladungsübertragung auf der Elektrode haben [51].

Die Adsorption von Kationen spielte auch eine Schlüsselrolle in den Untersuchungen von DE SOUZA *et al.* zur HER an Molybdän-Elektroden [52]. Als Elektrolyt wurde eine wässrige Lösung mit 10 Vol.-% [BMIM][BF₄] verwendet. Im Vergleich zu Elektrolyten ohne IL-Zugabe zeigte sich eine deutlich erhöhte HER-Aktivität. Teilweise übertraf die Aktivität der Mo-Elektrode dabei die Aktivität von Pt-Elektroden. Einen möglichen Hinweis auf die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Metalle in der IL-haltigen Elektrolytlösung brachten impedanzpetroskopische Untersuchungen [53]. Im Vergleich zu Platin zeigte Molybdän eine deutlich kompaktere elektrochemische Doppelschicht. Durch die Nähe der Kationen zur Molybdänoberfläche könnte das C₂-Atom des Imidazolringes als Protonendonator fungieren und somit die Aktivierungsenergie der HER herabsetzen, was bei Platin aufgrund der weniger dichten Doppelschicht nicht möglich wäre.

ILs können auch dazu verwendet werden, das Auftreten der HER als unerwünschte Konkurrenzreaktion zu reduzieren. FEASTER *et al.* haben die HER-Aktivität von Folien aus Cu, Ag und Fe untersucht [54]. Als Elektrolyten dienten dabei wässrige Lösungen mit einem pH-Wert von 1 und 13, jeweils mit und ohne Zugabe von 0,1 M [EMIM]Cl. Die Zugabe der IL hatte bei den eingesetzten Lösungen einen unterschiedlichen Effekt (siehe Abbildung 2-4). Im basischen Medium glichen sich die in Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie bestimmten HER-Stromdichten der Lösung mit und ohne IL. Dagegen reduzierte die Zugabe von [EMIM]Cl zur sauren Elektrolytlösung deutlich die HER-Aktivität. Am ausgeprägtesten war die Abnahme im Fall der Fe-Elektrode, deren Stromdichte bei -0,5 V vs. RHE um 75 % reduziert wurde. Der Einfluss des pH-Wertes wurde auf die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zurückgeführt. Im Basischen erfolgt die Bildung des adsorbierten Wasserstoffatoms im initialen VOLMER-Schritt nicht ausgehend von einem Proton, sondern von der Dissoziation eines Wassermoleküls (vgl. Gleichungen (2-6) und (2-9)). Im Sauren könnten somit Protonen von auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Kationen abgestoßen und somit an der Reaktion gehindert werden, während dies im basischen Milieu nicht vorkommt. Auch für Pt [55] und MoS₂ [56] konnte durch IL-Zugabe die HER-Aktivität zugunsten der Reduktion von CO₂ reduziert werden. Als IL wurde in diesen Fällen [EMIM][BF₄] eingesetzt. Auch bei diesen Systemen wurde die Wirkung auf die Adsorption von [EMIM]⁺-Kationen auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt. Diese modifizierte Oberfläche reduziert möglicherweise die HER-Aktivität, während gleichzeitig durch Interaktion zwischen den adsorbierten Kationen und CO₂-Molekülen die Aktivierungsenergie der CO₂-Reduktion herabgesetzt werden kann.

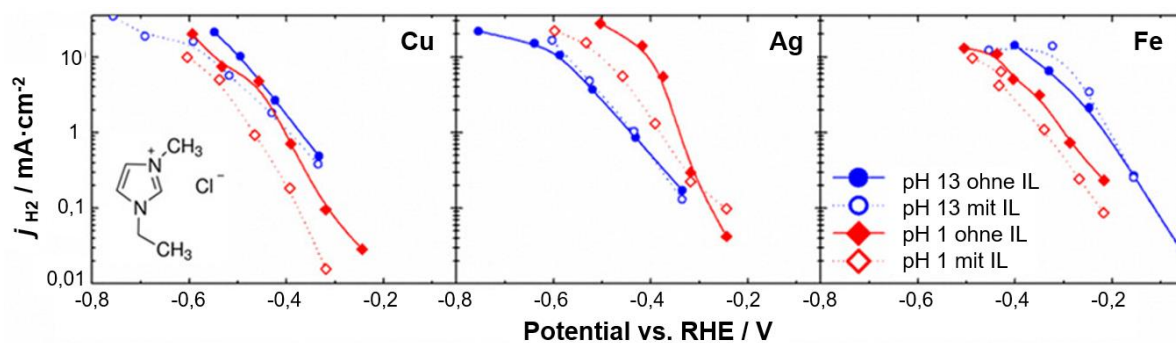
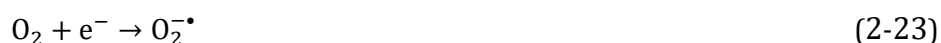


Abbildung 2-4: HER-Stromdichten als Funktion des angelegten Potentials für drei Elektrodenmaterialien jeweils mit (leere Symbole) und ohne (gefüllte Symbole) Zugabe der IL [EMIM]Cl (0,1 M) zur Elektrolytlösung KOH (0,1 M, blau) und H_2SO_4 (0,05 M, rot). Abbildung mit Erlaubnis reproduziert aus [54], Copyright © 2017, American Chemical Society.

2.2.2 ORR in ionischen Flüssigkeiten

Als weitere elektrochemische Grundreaktion kann auch die ORR in ILs durchgeführt werden. Je nach Zugehörigkeit der eingesetzten Elektrolyten zur Gruppe der protischen oder aprotischen ILs lassen sich dabei unterschiedliche Beobachtungen machen. Während protische ILs aus der Reaktion einer Brønstedt-Säure mit einer Base hergestellt werden und somit Protonen abgeben können, ist dies bei aprotischen ILs nicht der Fall [57]. Wird als Elektrolyt eine aprotische IL ohne Zugabe von Protonenquellen eingesetzt, so erfolgt die Reduktion nicht nach den bereits in Kapitel 2.1 eingeführten 4- und 2-Elektronenprozessen, sondern nach einem 1-Elektronenprozess [58]:



Das bei der Reaktion entstehende Hyperoxid-Radikalanion ist sehr reaktiv und kann mit Kationen oder Spuren von Wasser und anderen Protonenquellen zu Wasserstoffperoxid weiterreagieren, sodass insgesamt ein 2-Elektronenprozess beobachtet werden kann [48, 58]. Die Wahl der IL hat dabei auch einen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen. So können imidazolbasierte ILs wie [BMMIM][NTf₂] durch starke Wechselwirkungen mit dem Hyperoxid-Anion zu seiner Stabilisierung beitragen [59].

Der Einsatz protischer ILs als Elektrolyt wurde beispielsweise von Khan *et al.* untersucht [60]. Dabei wurden Elektroden aus Gold, Platin und Glaskohlenstoff und 11 unterschiedliche ILs verwendet. Bei der Auswertung der erhaltenen Cyclovoltammogramme zeigte sich, dass die Reduktion von Sauerstoff hauptsächlich in zwei aufeinanderfolgenden 1-Elektronenprozessen zu H_2O_2 erfolgte. Als Reaktionsmechanismus wurde eine Kombination aus elektrochemischen und

chemischen Prozessen vorgeschlagen, bei denen die Kationen der ILs als Protonenlieferanten für das Hyperoxid dienen und nach dem zweiten Reduktionsschritt wieder protoniert werden.

Auch in ILs kann jedoch auch die vollständige Reduktion von Sauerstoff zu Wasser beobachtet werden. Dies wurde unter anderem in einer Untersuchung von SWITZER *et al.* gezeigt [61]. Als Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen diente die ORR an Platin- und Glaskohlenstoffelektroden in der aprotischen IL [BMMIM][OTf]. Aus chronoamperometrischen Messungen bei unterschiedlichen Potentialen und Rotationsgeschwindigkeiten wurde mit Hilfe von Levich-Plots die Zahl der übertragenen Elektronen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-5 dargestellt. Für die Messung in der reinen IL ergab sich wie erwartet bei beiden Elektroden ein reiner 1-Elektronenprozess.

Die Versuchsanordnung wurde modifiziert, indem der IL jeweils eine Säure beigemischt wurde. Dabei wurden verschiedene Säuren mit stark unterschiedlichen pK_s-Werten untersucht. Diese Additive veränderten deutlich die Prozesse bei der Sauerstoffreduktion, was sich anhand der erhöhten Zahl von übertragenen Elektronen in Abbildung 2-5 nachvollziehen lässt. Dabei zeigte sich je nach Elektrodenmaterial ein unterschiedliches Verhalten. An der Platinelektrode wurde sofort nach Einsetzen der ORR eine Elektronenzahl in der Nähe von 4 beobachtet. Bei der Verwendung der Glaskohlenstoffelektrode hingegen trat im mittleren Potentialbereich ein Plateau bei einer Elektronenzahl von etwa 2 auf. Erst bei sehr niedrigen Potentialen wurden auch bei diesem Elektrodenmaterial 4 Elektronen übertragen. Somit konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Protonenquellen zu ILs die Reduktion von Sauerstoff in Richtung der vollständigen Reaktion im 4-Elektronenprozess lenken kann. Dafür ist je nach eingesetztem Elektrodenmaterial eine unterschiedliche Überspannung notwendig, was von den Autoren mit der unterschiedlichen Bedeckung durch adsorbierte Oberflächenspezies erklärt wurde [61].

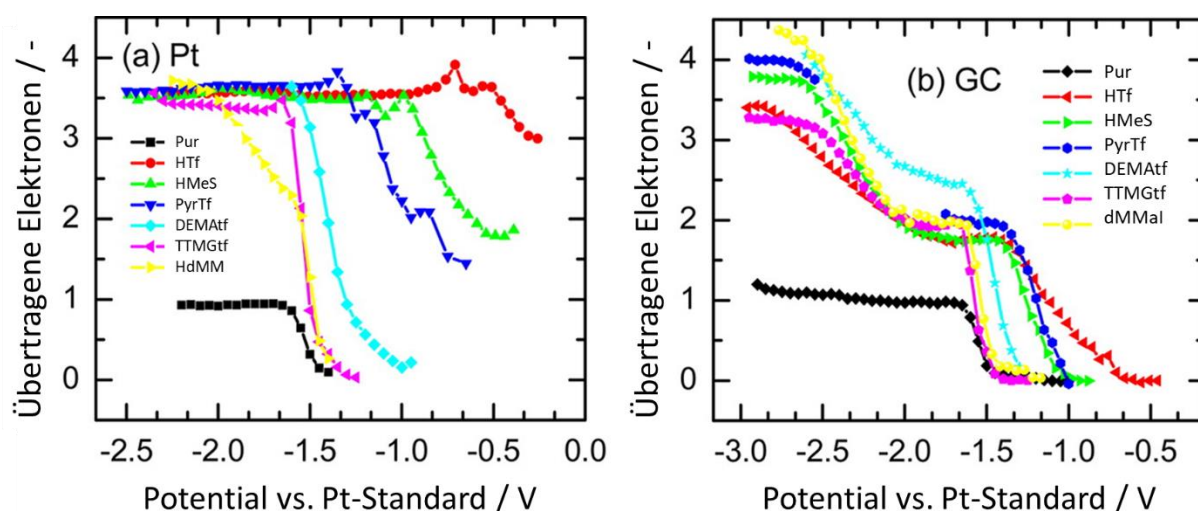


Abbildung 2-5: Zahl der übertragenen Elektronen während der ORR an einer a) Platin- und b) Glaskohlenstoffelektrode. Als Elektrolyt diente [BMMIM][OTf], welches entweder pur (schwarze Symbole) oder nach Zugabe von Säuren (0,1 M) aus einem breiten pK_S -Bereich verwendet wurde. Die Elektronenzahl wurde durch Variation von Potential und Rotationsgeschwindigkeit bei chronoamperometrischen Messungen mit Hilfe von Levich-Plots bestimmt. Adaptiert mit Erlaubnis aus [61]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

Neben den Einflüssen auf die möglichen Reaktionspfade sind beim Einsatz von ILs auch der Einfluss der Sauerstofflöslichkeit sowie des Stofftransportes zu berücksichtigen. Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in aprotischen ILs liegen beispielsweise bei Raumtemperatur typischerweise im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und damit etwa eine Größenordnung unter den Werten von üblichen nichtwässrigen Lösungsmitteln, während die Sauerstoffkonzentrationen zwischen 1 und 14,5 mM liegen [57]. Somit kann in den ILs häufig mehr Sauerstoff gelöst werden als in konventionellen wässrigen Elektrolyten wie beispielsweise HClO_4 mit einer Konzentration von 1,2 mM [62]. Da die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen oberhalb der Raumtemperatur liegen, sind für diese Anwendung die Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen von Bedeutung. Mit steigender Temperatur wird für ILs typischerweise eine durch die abnehmende Viskosität bedingte Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit beobachtet, während gleichzeitig die Löslichkeit für Sauerstoff abnimmt [57, 60].

2.3 Das SCILL-Konzept in der Katalyse

Im vorangehenden Kapitel wurde die Möglichkeit beschrieben, ILs als Reaktionsmedium für elektrochemische Grundreaktionen zu verwenden. Eine weitere Anwendung ergibt sich in der Modifikation heterogener Katalysatoren nach dem SCILL-Konzept (engl. *Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*). Dieses ist schematisch in Abbildung 2-6 dargestellt. Indem die Porenstruktur gewöhnlicher heterogener Katalysatoren mit einer dünnen IL-Schicht modifiziert wird, kann die Reaktionsumgebung an den katalytisch aktiven Zentren gezielt verändert werden; da die IL nur als dünne Schicht vorliegt und die zurückzulegenden Diffusionsstrecken somit gering sind, kann durch dieses Konzept das für ILs sonst typische Auftreten von Massentransportlimitierungen umgangen werden [63]. Wichtige Erkenntnisse der Anwendung von SCILL-Systemen in der klassischen thermischen Katalyse sowie der Elektrokatalyse werden in den folgenden beiden Kapiteln dargelegt.

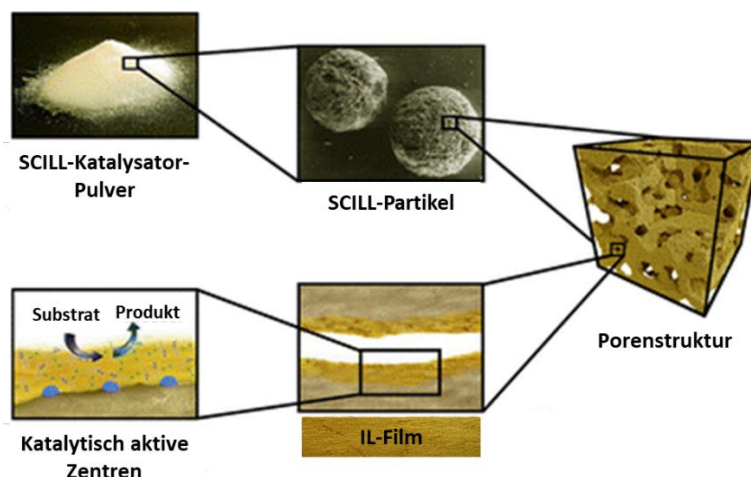


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des SCILL-Konzeptes: Die Poren eines heterogenen Katalysators werden mit einer dünnen IL-Schicht modifiziert. Dadurch entsteht an den katalytisch aktiven Zentren eine neue Reaktionsumgebung. Übersetzt mit Erlaubnis aus [63]. Copyright Springer Science+Business Media New York 2014.

2.3.1 Wesentliche Ergebnisse der Forschung zur heterogenen SCILL-Katalyse

Eine Vorstufe der Entwicklung von SCILL-Katalysatoren stellte die Modifikation von Scandium/Silica-Katalysatoren durch die IL [DBIM][SbF₆] für den Einsatz bei unterschiedlichen Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen dar, die erstmalig von Gu *et al.* untersucht wurde [64]. Bei dem verwendeten Katalysator wurde ein homogener Scandium-Katalysator auf einer Silica-Oberfläche immobilisiert. Durch die Modifikation des Katalysators mit etwa 50 Gew.-% IL konnte in der Nähe der reaktiven Zentren eine hydrophobe Reaktionsumgebung geschaffen werden, die einen Einsatz für diverse Reaktionen auch bei

Verwendung von Wasser als Lösungsmittel möglich machten. So konnte beispielsweise für eine Mukaiyama-Aldol-Reaktion durch IL-Modifikation die Ausbeute nach 24 h von ursprünglich 31 % auf 97 % erhöht werden [65]. Dies wurde teilweise auf eine Erhöhung der Konzentration der hydrophoben Edukte in der Nähe der aktiven Zentren in Anwesenheit einer hydrophoben IL-Phase im Vergleich zum wässrigen Reaktionsmedium zurückgeführt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass durch IL-Modifikation die Reaktionsumgebung gezielt angepasst werden kann, um durch die Erzeugung eines hydrophoben Milieus die Funktionsweise des immobilisierten homogenen Katalysators gewährleisten zu können.

Erste Arbeiten zur IL-Modifikation klassischer heterogener Katalysatoren und somit zur Anwendung des SCILL-Konzeptes sowie die Benennung des Konzeptes erfolgten in der Arbeitsgruppe Jess [66]. Als Modellreaktion diente die Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien, die in einer Folgereaktion über das Zwischenprodukt Cycloocten zum Endprodukt Cyclooctan verläuft. Als Katalysator diente kommerzielles Ni/SiO₂, welches mit der IL [BMIM][n-C₈H₁₇OSO₃] in unterschiedlichen Beladungen modifiziert wurde. Durch Rühren des modifizierten Katalysators im Lösungsmittel n-Dodecan über einen Zeitraum von mehreren Monaten und Analyse des Stickstoffgehaltes der organischen Phase konnte gezeigt werden, dass kein Auswaschen der IL aus dem SCILL-System erfolgt, was eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz derartiger Katalysatoren ist. Bei der Untersuchung der BET-Fläche zeigte sich, dass mit steigendem Porenfüllgrad die BET-Fläche kontinuierlich abnahm. So sank sie von einem Ausgangswert von 105 m²·g⁻¹ bei einem Porenfüllgrad von 15 % auf 50 m²·g⁻¹ ab. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Cyclooctadien nahm mit steigender IL-Beladung ab. Diese Abnahme fiel stärker aus als es durch die Abnahme der BET-Fläche und die verringerte Konzentration des Eduktes in der IL im Vergleich zum eingesetzten Lösungsmittel n-Dodecan zu erwarten wäre. Dies wurde von den Autoren als Hinweis darauf gesehen, dass die IL-Modifikation die Zugänglichkeit der Poren für das Edukt stärker herabsetzte als es durch die Stickstoffsorptionsmessungen zu beobachten war. Der wesentliche Einfluss der IL auf das Reaktionsnetzwerk ergab sich bei der Betrachtung der Selektivität. Während die maximale Ausbeute des Zwischenproduktes Cycloocten beim unbehandelten Katalysator 40 % betrug, stieg sie durch die IL-Modifikation auf Werte von ca. 70 % an. Dabei wurden von den Autoren zwei Beiträge der IL zur Selektivitätssteigerung benannt. Zum einen trägt die verringerte Löslichkeit des Intermediates in der IL im Vergleich zum Lösungsmittel dazu bei, dass die zweite Hydrierungsreaktion unterdrückt wird. Dieser Effekt konnte die deutliche Selektivitätssteigerung jedoch nicht alleine erklären, sodass ferner Wechselwirkungen zwischen der IL und der Katalysatoroberfläche vermutet wurden, die die Adsorption des Zwischenproduktes erschweren könnten [66].

Eine Selektivitätssteigerung durch die Anwendung des SCILL-Konzeptes wurde auch von der Gruppe *Claus* für die Hydrierung von Citral erreicht [67]. Bei dieser Reaktion wird durch das Vorhandensein mehrerer ungesättigter C-C-Bindungen und einer Carbonylgruppe die regioselektive Hydrierung zum gewünschten Produkt Citronellal erschwert, da ein großes Reaktionsnetzwerk mit vielen potentiellen Neben- und Folgereaktionen vorliegt. Durch die Modifikation geträgerter Pd-Katalysatoren mit unterschiedlichen ILs konnte die Selektivität deutlich gesteigert werden. Besonders effektiv waren dabei ILs mit dem Anion [dca]⁻, durch deren Verwendung eine nahezu vollständige Selektivität zu Citronellal erreicht werden konnte. Auch in diesem Fall wurden mehrere Beiträge der IL identifiziert. Zum einen wurde eine niedrigere Citronellal-Löslichkeit im Vergleich zum Lösungsmittel bestimmt. Zum anderen wurden durch IR-Spektroskopie Hinweise auf die Bildung von Pd-[dca]-Komplexen gefunden, welche einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten und die ablaufenden Reaktionsmechanismen nehmen könnten. In Summe führten diese Beiträge zu einer Unterdrückung von unerwünschten Neben- und Folgereaktionen und somit zur beobachteten Selektivitätssteigerung.

In einer Folgepublikation dieser Gruppe wurde der Einfluss der IL durch weitere Untersuchungsmethoden analysiert [68]. In Puls-Chemisorptionsmessungen zeigte sich, dass die Wasserstoffaufnahme des untersuchten Pd/SiO₂ durch die Modifikation mit unterschiedlichen ILs verringert wurde. Bei der Variation der ILs zeigte sich, dass die Wahl des Anions einen stärkeren Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme hat als die Wahl des Kations. Durch kalorimetrische Messungen wurden die Adsorptionswärmen des unbehandelten und IL-modifizierter Katalysatoren bestimmt. Auch hier führte die Zugabe von IL zu einer Abnahme der gemessenen Werte, was als Schwächung der Wasserstoffbindung auf der Katalysatoroberfläche in Anwesenheit von IL interpretiert wurde. Durch XPS-Untersuchungen wurde die Oberflächenzusammensetzung vor und nach der IL-Modifikation untersucht. Dabei zeigte sich, dass die SCILL-Katalysatoren im Gegensatz zum Ausgangsmaterial Signale von oxidiertem Pd zeigten. Diese Befunde wurden von den Autoren als Hinweis auf einen Liganden-Effekt der ILs interpretiert. So könnte das insbesondere bei ILs mit dem Anion [dca]⁻ detektierte Pd(II) Komplexe mit den Anionen bilden, die die Zugänglichkeit der Oberfläche für Wasserstoff herabsetzen, was die höhere Selektivität in der Hydrierung von Citral bedingen könnte.

Um detaillierte Informationen über diese Ligandeneffekte zu erhalten, können die Methoden der Oberflächenwissenschaften eingesetzt werden. Dabei konnten durch den Einsatz von spektroskopischen Methoden unter Ultrahochvakuum wesentliche Erkenntnisse zum SCILL-Konzept gewonnen werden. Erste experimentelle Befunde zur Stützung der Ligandentheorie brachte eine Untersuchung von SOBOTA *et al.* [69]. Dabei wurde mit Hilfe der Infrarot-Reflexions-

Absorptions-Spektroskopie die Oberfläche von Pt- und Pd-Nanopartikeln untersucht. Diese Partikeln wurden mit CO gesättigt und anschließend wurde die Abscheidung der IL [BMIM][NTf₂] zeitaufgelöst untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse aus dieser Untersuchung sind in Abbildung 2-7 dargestellt. Zwei Aspekte sind dabei zentral für das SCILL-Konzept. Zum einen wurde an den Pt-Nanopartikeln eine Rotverschiebung der IR-Banden von CO-Molekülen beobachtet, welche an Kantenplätzen adsorbiert waren. Dies wurde von den Autoren als Indiz für elektronische Interaktionen zwischen der IL-Phase und den Pt-Nanopartikeln gewertet. Als eine mögliche Quelle für diese Wechselwirkungen wurde das π -Elektronensystem des [BMIM]⁺-Kations beschrieben. Derartige Interaktionen könnten die Ursache des für SCILL-Katalysatoren postulierten Ligandeneffektes sein. Die Wechselwirkungen zwischen IL und Metall sind dabei so stark, dass adsorbiertes CO während der Abscheidung der IL verdrängt werden kann. Dabei werden auf Pt und Pd unterschiedliche Oberflächenplätze bevorzugt durch die IL besetzt. Während im Fall von Platin die (111)-Facetten besetzt werden und die Kantenplätze zunächst von CO bedeckt bleiben, zeigt sich bei Palladium ein genau umgekehrtes Verhalten. Die zweite wesentliche Erkenntnis aus den Versuchen ist somit, dass der Ligandeneffekt spezifisch für bestimmte aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche ist [69]. Somit bietet die Anwendung des SCILL-Konzeptes prinzipiell die Möglichkeit, gezielt Oberflächenplätze zu modifizieren, die für unerwünschte Reaktionsschritte verantwortlich sind und dadurch die Selektivität zu verbessern [70].

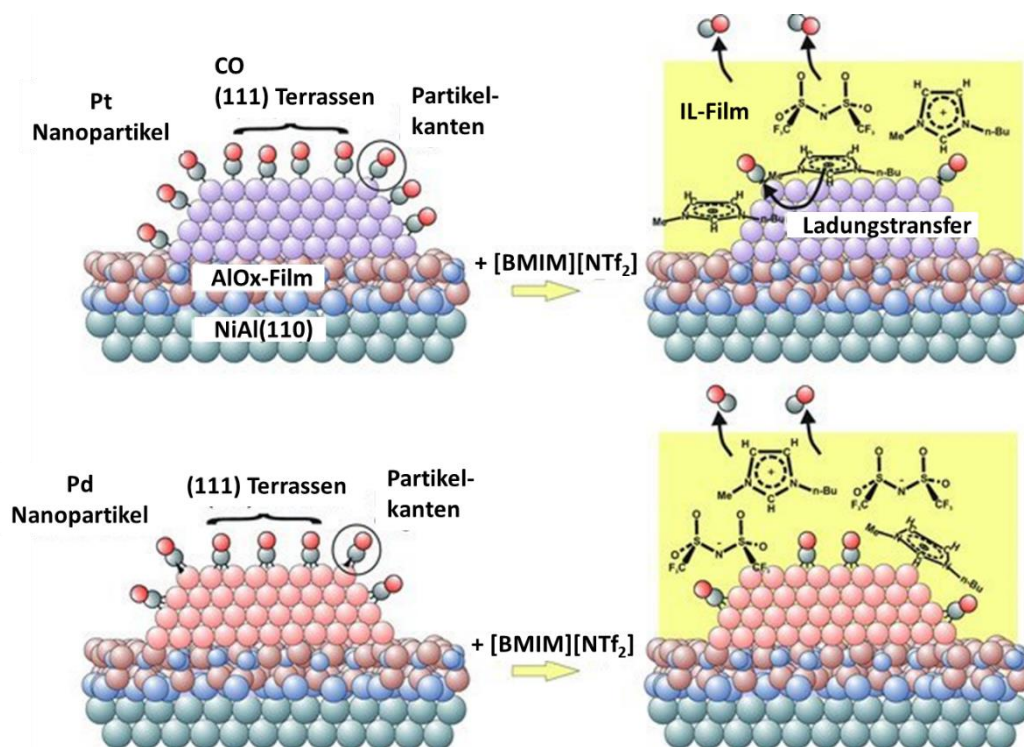


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Bedeckung der Oberflächen von Pt- und Pd-Nanopartikeln mit CO unter einer Schicht von [BMIM][NTf₂]. Abbildung übersetzt mit Genehmigung aus [69]. Copyright © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die Vielzahl an möglichen Kombinationen von Anionen und Kationen und das daraus resultierende breite Spektrum an physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingen einen großen Spielraum für den auftretenden Ligandeneffekt. Um diesen gezielt an die Erfordernisse anpassen zu können, ist eine Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den strukturellen Eigenschaften der IL und dem Ligandeneffekt von Vorteil. Dieser wurde beispielsweise in einer Arbeit der Gruppe UZUN am Beispiel von auf γ -Al₂O₃ geträgerten Ir(CO)₂-Komplexen untersucht [71]. Die Katalysatoren wurden durch Modifikation mit unterschiedlichen 1,3-Dialkylimidazolium-haltigen ILs in SCILL-Systeme umgewandelt. Durch FT-IR-Spektroskopie konnte beobachtet werden, dass die IL-Modifikation eine Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsbanden bewirkte. Dies wurde auf die Erhöhung der Elektronendichte im Metall durch den Einfluss der ILs zurückgeführt, die eine Schwächung der CO-Bindung verursachte. Der Grad der Verschiebung war dabei abhängig von der Struktur der eingesetzten IL. Die Autoren fanden eine Korrelation zwischen der Schwingungsfrequenz des C2H-Protons, welche ein Maß für die Stärke der interionischen Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen der ILs ist, und dem Grad der Rotverschiebung der CO-Schwingungsbande. Je stärker die Wechselwirkungen innerhalb der ILs waren, desto stärker fiel die Erhöhung der Elektronendichte im Metall aus. Somit konnte ein Zusammenhang zwischen strukturellen Eigenschaften der IL und der Stärke des Ligandeneffektes gefunden werden [71].

Die Möglichkeit, die Vergiftung aktiver Zentren durch die Anwendung des SCILL-Konzeptes zu verringern, wurde von PAVEL *et al.* bei der S-S-Kupplung von Thiolen zu Disulfiden untersucht [72]. Dabei wurden Versuche mit 1-Butanthiol und Thiophenol auf unterschiedlichen Pt- und Ru-basierten, geträgerten Katalysatoren durchgeführt. Durch die Modifikation der Katalysatoren mit drei [NTf₂]-haltigen ILs mit den Kationen [EMIM], [BMIM] bzw. [BMPYRR] wurde die beobachtete Katalysatoraktivität leicht herabgesetzt. Die Variation der ILs hatte dabei nur einen geringen Einfluss. Der Vorteil der SCILL-Katalysatoren wurde in Rezyklierungsversuchen deutlich, bei denen [BMIM][NTf₂]-modifizierte Katalysatoren nach drei Zyklen eine merklich verminderte Reduzierung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu unbehandelten Katalysatoren zeigten. Dies wurde auf eine Verringerung der Katalysatorvergiftung durch Schwefel durch den Einfluss der IL zurückgeführt, welche die Bindungsenergie der Katalysatorgifte auf der Oberfläche herabsetzen könnte.

2.3.2 Übertragung des SCILL-Konzeptes auf die Elektrokatalyse

Die im letzten Kapitel beschriebenen Effekte der Modifikation heterogener Katalysatoren mit ILs nach dem SCILL-Konzept wurden auch erfolgreich auf Elektrokatalysatoren übertragen. Erste Arbeiten zur Herstellung von Kompositmaterialien aus Katalysator und IL wurden in der Gruppe ERLEBACHER an Elektroden aus porösen PtNi-Legierungen durchgeführt [73]. Durch eine elektrochemische Behandlung der Elektroden wurde gezielt Ni aus der Oberfläche gelöst. Die entstandenen Kern-Schale-Materialien mit einer porösen Pt-reichen Oberfläche zeigten elektrokatalytische ORR-Aktivitäten, die denen reiner Pt-Katalysatoren überlegen sind. Durch Aufbringen eines Tropfens der IL [MTBD][beti] auf der Elektrodenoberfläche und das Einwirken von Kapillarkräften, die die IL in das Porensystem transportieren, wurden Kompositelektroden aus Katalysator und IL gewonnen. Die IL wurde von den Autoren zum einen aufgrund ihrer Hydrophobizität gewählt, die das Auswaschen der IL beim Einsatz in wässrigen Elektrolyten verhindert. Zum anderen wurde die IL aufgrund ihrer hohen Sauerstofflöslichkeit und Protonenleitfähigkeit gewählt, welche prinzipiell günstige Eigenschaften für den Einsatz in der Sauerstoffreduktion sind. Durch die IL-Modifikation konnte die kinetische Stromdichte und damit die intrinsische ORR-Aktivität im Potentialbereich von ca. 1,0 bis 0,8 V durchschnittlich um den Faktor 2,7 erhöht werden. Dies wurde auf die höhere Sauerstofflöslichkeit der IL im Vergleich zur Elektrolytlösung zurückgeführt. Neben der Sauerstofflöslichkeit wurde auch der hydrophobe Charakter der IL betont, der durch das Abweisen des Reaktionsproduktes Wasser die ORR begünstigen könnte.

In einer späteren Publikation der Gruppe wurde dieses Verfahren auf kohlenstoffgeträgerte Pt/Ni-Nanopartikel übertragen (siehe Abbildung 2-8 a)) [74]. Durch Ultraschallbehandlung

wurde der Katalysator in IL-haltiger Lösung suspendiert und anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft. Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop zeigten, dass die IL bevorzugt als Schicht auf den Platinpartikeln verblieb (vgl. Abbildung 2-8 b)).

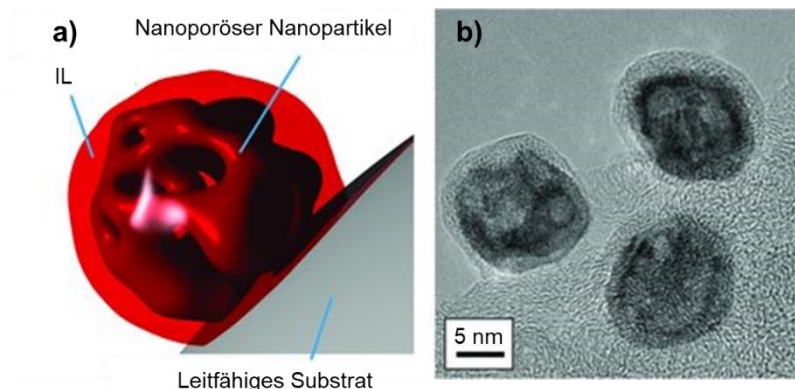


Abbildung 2-8: a) Schematische Darstellung der IL-modifizierten nanoporösen Nanopartikel auf einem leitfähigen Substrat. b) Hochauflösende TEM-Aufnahme der verwendeten NiPt-Nanopartikel auf einem Kohlenstoffträger, die mit der IL [MTBD][beti] umhüllt wurden. Abbildung übersetzt mit Genehmigung aus [74]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Aus den Cyclovoltammogrammen konnte geschlossen werden, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche durch diese Behandlung nicht beeinflusst wurde, während die Oxidation von Platin durch die IL-Modifikation verringert wurde. In Halbzellenmessungen wurde eine höhere ORR-Aktivität für den modifizierten Katalysator bestimmt. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C stieg bei einem Potential von 0,95 V die massenspezifische Aktivität durch die IL-Zugabe von $0,197 \text{ mA} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ auf $0,54 \text{ mA} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ an. Im Vergleich zu einem kommerziellen Pt/C-Referenzkatalysator mit einer Aktivität von $0,050 \text{ mA} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ konnte somit eine um den Faktor 10 höhere ORR-Aktivität erreicht werden. Auch in diesem Fall wurde der beobachtete Effekt hauptsächlich auf die erhöhte Sauerstofflöslichkeit der IL im Vergleich zum eingesetzten wässrigen Elektrolyten zurückgeführt. Zusätzlich wurde der verringerten Oxidation des Platins und der daraus resultierenden geringeren Bedeckung mit adsorbierten OH-Spezies ein Beitrag zugesprochen. Die Katalysatoren wurden schließlich auch in PEMFCs getestet. Der starke Anstieg der Aktivität aus den Halbzellenmessungen konnte nur durch eine gesteigerte IL-Zugabe erreicht werden, die allerdings bei höheren Stromdichten aufgrund zusätzlicher Transportwiderstände ihren positiven Einfluss verlor [74].

Auch aus Pt/Graphen-Katalysatoren wurden IL-Kompositmaterialien hergestellt und deren Einsatz für die ORR untersucht [75]. Dazu wurde eine Schicht des Katalysators auf einer Elektrode aufgebracht und anschließend ein Tropfen [MTBD][NTf₂] aufgebracht. Überschüssige IL wurde schließlich mit einem Gasstrom entfernt. Auch dieses Hybridmaterial zeigte gegenüber dem Ausgangskatalysator eine höhere ORR-Aktivität. Zusätzlich führte die Modifikation zu einer

höheren Methanol-Toleranz der Katalysatoren, was von den Autoren auf die Verminderung der Methanol-Diffusion aus der Elektrolytlösung zur Katalysatoroberfläche durch den Einfluss der IL zurückgeführt wurde. Dieser Effekt macht den Einsatz der Kompositmaterialien insbesondere für Direktmethanolbrennstoffzellen interessant, bei denen der Übergang von Methanol von der Anoden- auf die Kathodenseite die Effizienz gewöhnlicher platinbasierter Systeme stark vermindert [75].

Während bei den bisher beschriebenen Arbeiten in der Regel IL im Überschuss zugegeben wurde und damit die auf den Katalysatoren abgeschiedene Menge nicht gesteuert werden konnte, wurde in einer Arbeit der Gruppe ETZOLD das SCILL-Konzept auf die Elektrokatalyse angewendet [76]. Um die Poren eines kommerziellen Pt/C-Katalysators mit einer definierten Menge an [MTBD][NTf₂] zu füllen, wurde aus dem Porenvolumen des Ausgangsmaterials die nötige IL-Menge berechnet, um einen gewissen Volumenanteil der Poren mit IL zu füllen. Diese Menge wurde in Isopropanol gelöst und der Katalysator in dieser Lösung dispergiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein SCILL-Katalysator mit definierter IL-Beladung erhalten. Durch Stickstoffsorptionsmessungen konnte nachgewiesen werden, dass der gewählte nominale Porenfüllgrad an IL dem realen Porenfüllgrad entspricht. Durch Variation des Porenfüllgrades zwischen 2 und 100 % konnte der Einfluss der IL-Beladung auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Mit Hilfe von Cyclovoltammetrie wurde für alle SCILL-Katalysatoren eine Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche (EAS) beobachtet. Schon bei einem Porenfüllgrad von 2 % nahm die EAS deutlich um 11,7 % ab, während eine weitere IL-Zugabe die Verringerung der EAS nur geringfügig steigerte. Dies deuteten die Autoren als Hinweis darauf, dass die IL spezifisch mit den Platinpartikeln interagiert und möglicherweise auf der Oberfläche adsorbiert, wodurch eine Adsorption von Wasserstoffatomen verhindert wird. Gleichzeitig wurde nach der IL-Modifikation eine verringerte Pt-Oxidation und somit ein geringerer Bedeckungsgrad an adsorbierten OH-Spezies festgestellt.

2.4 Neueste Erkenntnisse zur Anwendung des SCILL-Konzeptes auf ORR-Katalysatoren

Aufgrund der hohen Aktualität des Themas entwickelte sich der Stand der Technik im Bereich SCILL-Konzept für ORR-Katalysatoren dynamisch und parallel zur eigenen Forschungsarbeit. In diesem Abschnitt werden die seit Beginn der Arbeit neu veröffentlichten Erkenntnisse zur Thematik zusammengefasst. In einer Untersuchung von ZHANG *et al.* wurde der Ursprung der positiven Effekte der IL-Modifikation auf ORR-Katalysatoren untersucht [77]. Durch Modifikation eines kommerziellen Pt/C-Katalysators mit [BMIM][NTf₂] konnte die massenspezifische Aktivität bei 0,9 V um den Faktor 3 von 0,33 A·mg_{Pt}⁻¹ auf 1,01 A·mg_{Pt}⁻¹ erhöht werden, wodurch ein neuer Rekordwert für Pt-Katalysatoren erreicht wurde. Neben dem aktivitätssteigernden Effekt zeigte

der SCILL-Katalysator auch eine verbesserte elektrochemische Stabilität. Untersuchungen der Katalysatoren durch Cyclovoltammetrie ergaben eine geringere Bedeckung der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen Spezies. Ferner zeigten sich auch in CO-Stripping-Untersuchungen Hinweise auf eine geringere Bedeckung von Defektplätzen durch derartige Spezies. In früheren Untersuchungen wurde der hohen Sauerstofflöslichkeit der IL der Hauptanteil am aktivitätssteigernden Effekt zugesprochen. Um dies zu analysieren, wurde ein SCILL-Katalysator mit [BMIM][beti] untersucht, der trotz einer höheren Sauerstofflöslichkeit ein vergleichbares Verhalten wie die mit [BMIM][NTf₂] modifizierte Variante zeigte. Dies deuteten die Autoren als Hinweis darauf, dass die Sauerstofflöslichkeit nicht das entscheidende Kriterium darstellt. Somit wurde der IL-Effekt auf die verringerte Oxidation von Defektstellen auf der Platinoberfläche zurückgeführt (siehe Abbildung 2-9). Durch die hohe Sauerstofflöslichkeit und die vorhandene Protonenleitfähigkeit können ausreichend Reaktanden zu den aktiven Zentren transportiert werden, welche aufgrund der verringerten Bedeckung durch adsorbierte OH-Spezies in größerer Zahl für die ORR zur Verfügung stehen [77].

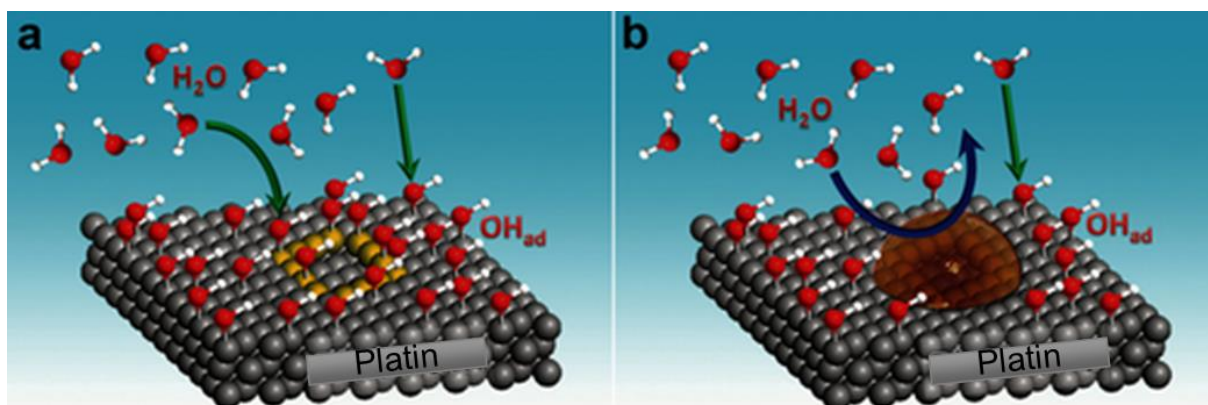


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Grenzfläche zwischen Elektrolytlösung und Katalysator im Fall von a) Pt/C und b) Pt/C-SCILL. Die IL befindet sich bevorzugt an Defektstellen und schützt diese vor der Adsorption durch OH-Spezies. Abbildung übersetzt mit Erlaubnis aus [77]. Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die Bedeutung von adsorbierten OH-Spezies wurde auch in einer Untersuchung von CASALONGUE *et al.* adressiert [78]. Durch *in-situ* XPS-Messungen bei atmosphärischem Druck konnte die Bedeckung von Pt/C-Katalysatoren mit sauerstoffhaltigen Spezies untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass OH-Spezies in einer hydratisierten und einer nicht-hydratisierten Variante vorliegen. Mittels DFT-Rechnungen wurde die ORR-Aktivität dieser beiden Spezies bestimmt. Dabei ergab sich eine niedrigere energetische Barriere für die nicht-hydratisierten OH-Spezies. Somit wurde von den Autoren die erhöhte ORR-Aktivität in Anwesenheit hydrophober ILs auf den höheren Anteil nicht-hydratisierter Adsorbate zurückgeführt.

Weitere Hinweise auf die Bedeutung der Oberflächenspezies wurden bei der Untersuchung des Einflusses der Anionenstruktur auf die ORR-Aktivität in Pt/C-SCILL-Systemen durch HUANG *et al.* gefunden [79]. Dazu wurden unterschiedliche ILs mit dem Kation [MTBD]⁺ und verschiedenen perfluorierten Anionen eingesetzt. Die Sauerstofflöslichkeit der ILs korrelierte nicht mit dem beobachteten Anstieg der ORR-Aktivität. Jedoch konnte auch hier ein Zusammenhang zwischen der Reduktion der Beladung durch adsorbierte OH-Spezies mit der Aktivitätssteigerung gefunden werden. Bei der Variation der IL-Beladung zeigte sich, dass eine zu hohe IL-Beladung negative Auswirkungen auf die elektrokatalytische Aktivität hat.

In einer Veröffentlichung der Gruppe ERLEBACHER wurde durch Variation der eingesetzten ILs zur Herstellung von SCILL-Katalysatoren aus porösen NiPt-Nanopartikeln versucht, ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der ILs und dem resultierenden Einfluss auf die ORR-Aktivität zu finden [80]. Bei allen eingesetzten ILs wurde eine Erhöhung der Aktivität beobachtet, obwohl die meisten eine niedrigere Sauerstofflöslichkeit zeigten als der verwendete wässrige Elektrolyt. Daher wurde die ursprüngliche Hypothese der dominierenden Bedeutung dieses Parameters für ORR-SCILL-Katalysatoren revidiert. Als weiterer wichtiger Einflussfaktor wurde eine möglichst niedrige Wasserlöslichkeit identifiziert. Die besten Ergebnisse wurden mit der IL [MTBD][beti] erzielt, welche schon in den vorangegangenen Arbeiten eingesetzt worden war.

Eine weitere Variante, die Modifikation mit ILs zur Aktivitätssteigerung von edelmetallhaltigen Katalysatoren für die ORR zu verwenden, wurde von TRAN *et al.* publiziert [81]. Die Herstellungsmethode ist schematisch in Abbildung 2-10 a) zu sehen. Ein Industrieruß wurde mit Metallsalzen imprägniert und anschließend mit [BMIM][NTf₂] vermischt. Durch Plasmabehandlung wurden die Metallvorstufen reduziert und gleichzeitig die IL-Moleküle zu Supramolekülen verbunden, die als Oberflächenmodifikation auf den Katalysatoren verblieben. Die ORR-Aktivität der Katalysatoren wurde durch Halbzellenmessungen untersucht. Die erhaltenen Aktivitäten sind in Abbildung 2-10 b) dargestellt. Es zeigte sich, dass die Methode bei Verwendung mit einem Platinsalz ohne Zugabe der IL im Vergleich zu einem kommerziellen Referenzkatalysator aktivere ORR-Katalysatoren hervorbrachte. Dies wurde mit der niedrigeren Größe der Nanopartikel erklärt. Durch Zugabe der IL im Laufe des Syntheseverfahrens konnte die resultierende Aktivität noch weiter erhöht werden. So stieg die spezifische Aktivität bei 0,9 V von 0,37 mA·cm_{Pt}⁻² auf 0,94 mA·cm_{Pt}⁻² an. Durch Kombination mehrerer Metallsalze wurden mit dem Verfahren Platinlegierungen hergestellt, deren Aktivität noch einmal über der Aktivität von reinem Platin lag. So wurde im Fall von PtNiRu-IL/C eine spezifische Aktivität von 2,26 mA·cm_{Pt}⁻² gemessen. Der aktivitätssteigernde Effekt der IL wurde von den Autoren auf eine Kombination von hoher Sauerstofflöslichkeit, Protonenleitfähigkeit sowie die Unterdrückung der Pt-Oxidation

zurückgeführt. Die IL-Modifikation brachte auch eine Verbesserung der elektrochemischen Stabilität in chronoamperometrischen Messungen mit sich, was durch die Verhinderung der Agglomeration der Nanopartikel und das verminderte Auflösen der Nanopartikel durch die Elektrolytlösung bedingt durch den hydrophoben Charakter der IL-Schicht erklärt wurde [81].

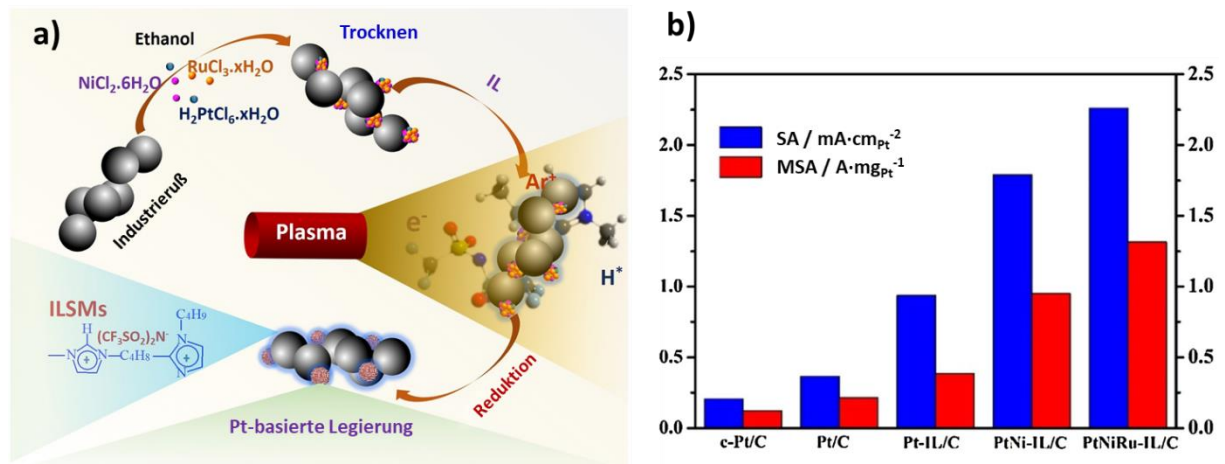


Abbildung 2-10: a) Schematische Darstellung der plasmagestützten Herstellung von Pt-basierten, industrieruß-geträgerten Elektrokatalysatoren mit einer Oberflächenbeschichtung aus IL-Supramolekülen (ILSM); b) Oberflächenspezifische (SA, blau) und massenspezifische (MSA, rot) ORR-Aktivität bei 0,9 V vs. RHE der Elektrokatalysatoren im Vergleich zu einem kommerziellen Pt-Katalysator (c-Pt/C). Abbildungen übersetzt mit Erlaubnis aus [81]. Copyright © 2016 Elsevier B.V.

Für den Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen geeignete IL-modifizierte Katalysatoren wurden von LUO *et al.* hergestellt [82]. Der Herstellungsprozess ist schematisch in Abbildung 2-11 a) dargestellt. Das aus Kohlenstoffnanoröhren bestehende Trägermaterial wurde zunächst mit einer Schicht aus Poly-(2,5-Benzimidazol) umhüllt. Durch Reduktion einer Platinvorstufe wurden auf dem Material Pt-Nanopartikel abgeschieden. Schließlich erfolgte durch Imprägnierung mit [HMIM][OTf] die IL-Modifikation, die aufgrund von Säure-Base-Interaktionen zwischen IL- und Polymerphase zu einer guten Protonenleitfähigkeit in der Nähe der katalytischen Zentren führen sollte. In Halbzellenmessungen in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung wurde nach der IL-Modifikation eine geringfügige Abnahme der EAS von $92,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ auf $90,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ beobachtet, während eine Verschiebung der Pt-Oxidation zu höheren Potentialen führte und somit eine Verringerung der Pt-Oxidation festgestellt werden konnte. Gleichzeitig führte die Modifikation zu einer deutlichen Zunahme der Stabilität, was sich an einer EAS-Abnahme von lediglich 5 % im Vergleich zu 40 % im Fall des Ausgangskatalysators nach 100.000 Zyklen zwischen 1,0 und 1,5 V zeigte. Anhand von TEM-Aufnahme gealterter Katalysatoren konnte dies auf eine verringerte Agglomeration von Pt-Nanopartikeln zurückgeführt werden. Der förderliche Einfluss der IL auf die ORR-Aktivität zeigte sich in einer positiven Verschiebung des Halbstufenpotentials um 22 mV, während auch eine deutlich gesteigerte Stabilität mit einer

Abnahme der MSA von 5 % im Vergleich zu ursprünglich 50 % nach dem beschriebenen Stabilitätstest beobachtet wurde. Dies wurde auf die höhere Sauerstofflöslichkeit und mögliche Ligandeneffekte der IL zurückgeführt. Schließlich wurde bei Messungen in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ein Anstieg der maximalen Leistungsdichte von 415 auf 512 mW·cm⁻² (Pt-Beladung 0,3 mg_{Pt}·cm⁻²) nach der IL-Modifikation erreicht. Dies wurde von den Autoren damit erklärt, dass durch die IL-Modifikation effiziente Transportwege für Protonen in der Nähe der aktiven Zentren gebildet wurden. Durch XPS- und TEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die IL auch nach 100.000 Potentialzyklen noch auf der Katalysatoroberfläche nachweisbar ist, was auf eine ausreichende Stabilität der IL für den Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen deuten lässt.

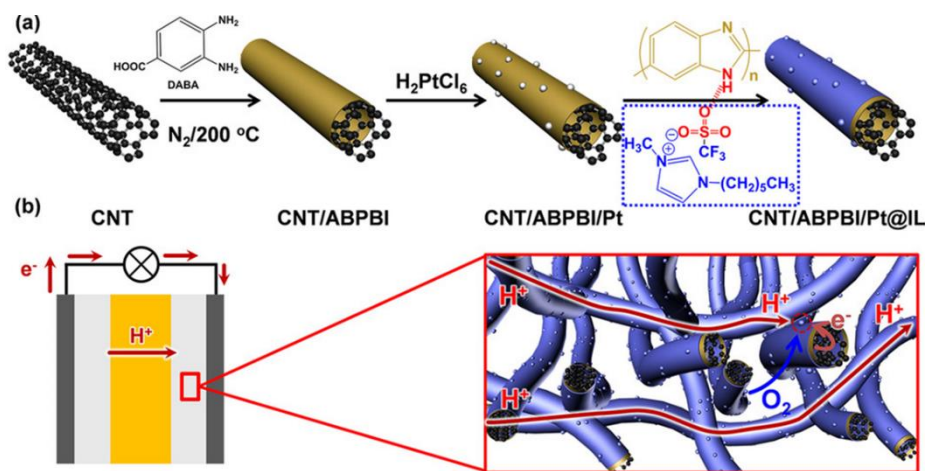


Abbildung 2-11: a) Schematische Darstellung der Herstellung von IL-modifizierten Pt/Kohlenstoffnanoröhrchen. Der Kohlenstoffträger wird durch Polymerisation von 3,4-Diaminobenzoesäure (DABA) mit einer Schicht aus Poly-(2,5-Benzimidazol) (ABPBI) modifiziert. Durch Reduktion einer Platinvorstufe und anschließende IL-Zugabe entsteht schließlich der Kompositkatalysator. b) Visualisierung der durchgängigen Protonentransportwege und erleichterten ORR beim Einsatz in Brennstoffzellen. Abbildung reproduziert mit Erlaubnis aus [82]. Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse wurden für edelmetallhaltige Katalysatoren gewonnen. In einer Publikation der Gruppe TITIRICI wurde die Anwendung IL-modifizierter (edel-)metallfreier Systeme für die ORR untersucht [83]. Dabei wurde der Einfluss der aprotischen IL [BMIM][NTf₂] und der protischen IL [EIM][NTf₂] auf die ORR-Aktivität von stickstoffdotiertem Graphen betrachtet. Die Modifikation des Ausgangsmaterials erfolgte durch Zugabe der IL in die Suspension, die zum Auftragen auf der Elektrodenoberfläche verwendet wurde. Zur Gewährleistung einer vollständigen Interaktion der IL mit dem Katalysator wurde die Suspension für 60 h geschüttelt. In Halbzellenmessungen zeigte die aprotische IL keinen ausgeprägten Einfluss auf die katalytische Aktivität in 0,1 M HClO₄-Lösung, während in 0,1 M KOH-Lösung eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um 37 mV in positiver Richtung beobachtet wurde. In beiden Elektrolyten zeigten die modifizierten Katalysatoren eine überlegene Stabilität in

chronoamperometrischen Messungen. Bei Verwendung der protischen IL konnte eine Aktivitätssteigerung in beiden Elektrolyten beobachtet werden. Im basischen Medium fiel die Verschiebung des Halbstufenpotentials mit 55 mV deutlicher aus als bei Verwendung der aprotischen IL. Von den Autoren wurde eine unzureichende Protonenleitfähigkeit der aprotischen IL als wesentlicher Faktor identifiziert, der den Einsatz im sauren Elektrolyten erschwert. Der positive Effekt der protischen IL konnte auch auf Eisen/stickstoffdotiertem Graphen in alkalischem Medium übertragen werden. Die hohe Sauerstofflöslichkeit der IL und der hydrophobe Charakter, der zu einem Abweisen des Reaktionsproduktes Wasser führt und die aktiven Zentren vor Blockierung durch sauerstoffhaltige Spezies schützt, könnten somit auch für (edel-)metallfreie Katalysatoren eine Erhöhung von Aktivität und Stabilität beim Einsatz in der ORR bewirken [83].

In einer aktuellen Veröffentlichung der Gruppe wurde die protische IL für weitere (edel-)metallfreie Katalysatoren eingesetzt [84]. Bei der Verwendung eines mesoporösen Fe-N/C-Katalysators konnte durch Stickstoffsorption eine Verschiebung der Porengrößenverteilung um etwa 3 nm in Richtung kleinerer Porendurchmesser beobachtet werden, die auf die erfolgreiche Abscheidung einer IL-Schicht schließen ließ. Im Rahmen von Halbzellenmessungen in 0,1 M HClO₄-Lösung wurde eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um 46 mV in positiver Richtung beobachtet. Gleichzeitig erhöhte sich auch die Stabilität in chronoamperometrischen Messungen. Im alkalischen Medium konnte auch eine Aktivitätssteigerung beobachtet werden, sodass der modifizierte Katalysator ein um 47 mV positiveres Halbstufenpotential zeigte als ein kommerzieller Pt-C-Referenzkatalysator. Durch Variation der IL-Beladung wurde gezeigt, dass eine zu hohe IL-Beladung auch in diesem Fall durch Erhöhung des Transportwiderstandes die positiven Effekte der IL überlagern kann. Eine Steigerung der ORR-Aktivität wurde auch bei der Anwendung des Konzeptes auf einen amorphen stickstoffdotierten Kohlenstoff beobachtet, was von den Autoren als Indiz für die vielseitige Übertragbarkeit der Ergebnisse gewertet wurde.

3 Ziel und Umfang der Arbeit

Zu Beginn der Arbeit war aus ersten Untersuchungen mit kommerziellen Pt/C-Katalysatoren bekannt, dass die Anwendung des SCILL-Konzeptes genutzt werden kann, um Stabilität und Aktivität bei der Katalyse der ORR zu erhöhen. Ferner waren die IL-Beladung bzw. der Porenfüllgrad als Parameter mit starkem Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der SCILL-Katalysatoren identifiziert. Erste erfolgreiche Variationen der eingesetzten IL von [MTBD]-haltigen zu [BMIM]-haltigen Varianten zeigten das Potential auf, durch gezielte Variation der IL-Struktur die resultierenden SCILL-Katalysatoren optimieren zu können. Ausgehend von diesem Kenntnisstand ergaben sich drei grundlegende Forschungsfragen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen.

Zunächst soll untersucht werden, ob ein grundsätzliches Verständnis des Zusammenhangs zwischen IL-Struktur und elektrokatalytischer Aktivität gewonnen werden kann. Dazu werden mittels IL-Variation interessante Vertreter für den Modellkatalysator Pt/C zum Einsatz in der ORR identifiziert. Die Modifikation der Alkylketten in imidazolbasierten ILs und der Vergleich quaternärer phosphonium- und ammoniumbasierter ILs dienen als Beispiel zur Untersuchung von Struktur-Wirkbeziehungen.

Als zweites stellt sich die Frage, ob sich die positiven Ergebnisse der Anwendung des SCILL-Konzeptes bei edelmetallhaltigen Katalysatoren auch auf edelmetallfreie Varianten übertragen lassen. Für diese Untersuchung dienen Vertreter der wichtigen Klasse von auf stickstoffdotiertem Kohlenstoff geträgerten Eisenkatalysatoren als Modellsysteme, welche mit Hilfe der Kombination von strukturellen und elektrochemischen Analysen sowie durch Variation der Elektrolyttemperatur auf ihre Einsatzfähigkeit als SCILL-Katalysatoren in der ORR untersucht werden.

Die letzte Frage beschäftigt sich mit der Übertragbarkeit des Konzeptes auf andere elektrochemische Grundreaktionen. Hier wird die HER als Modellreaktion untersucht. Durch IL-Variation werden Erkenntnisse auf einem kommerziellen Pt/C-Katalysator gewonnen und anschließend mit den Ergebnissen für edelmetallfreie HER-Katalysatoren verglichen.

4 Experimentelle Verfahren und Analysemethoden

4.1 Syntheseverfahren

4.1.1 Variation der Alkylkettenlänge in imidazolbasierten ILs

Zur Synthese der ILs mit verschiedenen Alkylkettenlängen wird das in Tabelle 4-1 angegebene, für die gewünschte IL benötigte Bromalkan tröpfchenweise zu einer Lösung von 1-Methylimidazol (10,3 g; 0,125 mol) in Acetonitril (40 ml) hinzugegeben, welche in einem Rundhalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt wird. Die Temperatur wird dabei unter 5 °C gehalten. Anschließend werden die Temperatur langsam auf 50 °C für 5 h erhöht und die Reaktion schließlich nach 18 h bei 70 °C abgeschlossen. Die IL $[C_xC_1im]Br$ wird durch Verdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bei 60 °C für 24 h gewonnen.

Tabelle 4-1: Übersicht über die zu verwendenden Bromalkane und ihrer Einwaagen zur Synthese von imidazolbasierten ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen.

Gewünschtes IL- Kation	Benötigtes Bromalkan	m(Bromalkan) / g	n(Bromalkan) / mol
$[C_4C_1im]$	1-Brombutan	17,1	0,125
$[C_6C_1im]$	1-Bromhexan	20,6	0,125
$[C_{10}C_1im]$	1-Bromdecan	27,7	0,125

Zum Anionenaustausch wird eine wässrige Lösung von $Li[NTf_2]$ (0,037 mol) zu einer wässrigen Lösung von $[C_xC_1im]Br$ (0,037 mol) gegeben. Die IL $[C_xC_1im][NTf_2]$ kann unter einer wässrigen Phase abgetrennt werden. Die IL wird schließlich so lange mit ultrareinem Wasser gespült, bis der $AgNO_3$ -Test negativ ausfällt und danach im Rotationsverdampfer bei 60 °C für 24 h und abschließend im Hochvakuum bei Raumtemperatur für 24 h getrocknet.

4.1.2 Synthese von Fe-N-C(\pm S)

Die Synthesen von Fe-N-C(\pm S) wurde vom Arbeitskreis von Frau Prof. Kramm an der TU Darmstadt nach dem veröffentlichten Verfahren durchgeführt [85]. Bei diesem Verfahren werden für die schwefelfreie Variante Eisen(II)-acetat (2,25 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (61,3 mmol) im Mörser zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Die erhaltene Mischung wird in einem Quarz-Schiffchen in einen Ofen gestellt und der ersten Temperaturbehandlung unterzogen. Dabei wird mit einer Heizrate von 300 K·h⁻¹ auf 800 °C aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 1 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Pulver wird mittels Säurebehandlung in 2 M HCl-Lösung für 12 h von unreaktiven Bestandteilen gereinigt und die Säure anschließend durch

Waschen mit deionisiertem Wasser entfernt, bis ein neutraler pH-Wert erreicht wird. Nach einer zweiten Wärmebehandlung mit der gleichen Heizrate und einer Haltezeit von 3 h bei 800 °C wird das erhaltene Pulver im Mörser zerkleinert.

Die Synthese des schwefelhaltigen Katalysators erfolgt nach demselben Verfahren. Im ersten Schritt wird jedoch zunächst Schwefel (1,8 mmol) im Mörser zerkleinert, bevor die anderen beiden Edukte hinzugefügt werden.

4.1.3 Synthese von MoS₂/C

Die Synthese erfolgt gemäß einem literaturbekannten Verfahren [86]. Vulcan XC-72R (100,8 mg) wird in N,N-Dimethylformamid (DMF; 8 ml) durch 30-minütige Ultraschallbehandlung dispergiert. Der Suspension wird Ammoniumtetrathiomolybdat ((NH₄)₂MoS₄; 375,8 mg; 1,44 mmol) hinzugefügt und anschließend eine weitere 30-minütige Ultraschallbehandlung durchgeführt. Die Mischung wird in einem Autoklaven mit Tefloneinsatz für 18 h bei 210 °C gehalten. Anschließend werden der Reaktor an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen. Der erhaltene Katalysator wird über Nacht bei 60 °C getrocknet.

4.1.4 Synthese von Mo₂C/C

Die Synthese folgt einer in der Literatur beschriebenen Methode [87]. Dazu werden Vulcan XC-72R (751,0 mg) und Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O; 592,0 mg; 0,5 mmol) in destilliertem Wasser (150 ml) gemischt. Die Suspension wird mittels Magnetrührer für 30 min gerührt und weitere 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend werden ein Teil des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer entfernt und die Dispersion in Keramikschiffchen überführt, welche in einen Rohrofen gestellt werden. Unter Helium-Atmosphäre wird der Ofen mit 80 K·h⁻¹ auf 100 °C aufgeheizt und für 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird mit 200 K·h⁻¹ auf 800 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Schließlich wird der Ofen mit 200 K·h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.1.5 Modifikation der Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten

Für die Modifikation muss zunächst die benötigte IL-Menge berechnet werden. In dieser Arbeit wird mit der Größe Porenfüllgrad α gearbeitet, die das Verhältnis des Volumens der zugefügten ionischen Flüssigkeit zum Porenvolumen des zu modifizierenden Katalysators angibt. Mit der

Dichte der ionischen Flüssigkeit ρ_{IL} , der Katalysatormasse m_{Kat} und dem spezifischen Porenvolumen des Katalysators V_{spez} kann die benötigte Masse der IL mit folgender Formel bestimmt werden:

$$m_{\text{IL}} = V_{\text{spez}} \cdot m_{\text{Kat}} \cdot \rho_{\text{IL}} \cdot \alpha \quad (4-1)$$

Für die Modifikation wird die zum Erreichen des gewünschten Porenfüllgrades benötigte Masse der IL in Isopropanol (10 ml) gelöst. Der zu modifizierende Katalysator (in der Regel zwischen 40 und 100 mg) wird in einem Rundhalskolben vorgelegt. Bei sehr reaktiven Katalysatoren wie Pt/C wird die Atmosphäre im Kolben mit Stickstoff inertisiert. Anschließend kann die IL-Lösung zum Katalysator hinzugefügt werden. Die Suspension wird für 20 min mit einem Magnetrührer vermischt und anschließend 20 min im Ultraschallbad behandelt. Danach können das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer langsam abgezogen werden (137 mbar, 60 °C) und der Druck nach Entfernen des Lösungsmittels auf 5 mbar abgesenkt werden. Der Katalysator wird schließlich über Nacht im Vakuumofen getrocknet (5 mbar, 60 °C).

4.2 Analysemethoden

4.2.1 Stickstoffsorption

Die in diesem Abschnitt beschriebene Messung wird für die beiden Katalysatoren MoS₂/C und Mo₂C/C durchgeführt. Die Stickstoffsorption erfolgt auf dem Gerät Nova 3000 (Quantachrome) bei -196 °C. Zur Probenvorbereitung werden diese für 19 h bei 120 °C ausgeheizt. Die Datenanalyse erfolgt mit der Software QuadraWin (Version 6.0). Zur Abschätzung der spezifischen Oberfläche wird die BET-Gleichung verwendet. Das gesamte Porenvolumen wird aus dem absorbierten Stickstoffvolumen im Relativdruckbereich zwischen 0,91 und 0,93 bestimmt, um die Einflüsse von Porenvolumen zwischen agglomerierten Partikeln zu minimieren. Die Porengrößenverteilung wird mittels eines QSDFT-Modells für Schlitz- und Zylinderporen im Adsorptionsast berechnet.

4.2.2 Hochauflösende Stickstoffsorption

Die hochauflösende Stickstoffsorption wird für Fe-N-C(±S) verwendet. Dazu wird ein 3Flex Physisorptionsgerät (Micromeritics) bei -196 °C eingesetzt. Die spezifische Oberfläche wird mit der BET-Gleichung und der 3Flex Software (Version 4.02) abgeschätzt. Das gesamte Porenvolumen wird bei einem Relativdruck von 0,92 bestimmt. Zur Berechnung der

Porengrößenverteilungen wird das QSDFT-Kernel „Stickstoff auf Kohlenstoff mit Schlitz- und Zylinderporen Adsorption“ in der Software VersaWin (Version 1.0) eingesetzt.

4.2.3 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Zur Messung der Infrarot-Spektren werden Proben der zu untersuchenden Katalysatoren (<0,1 mg) mit getrocknetem KBr (250 mg) in einem Mörser gründlich zu einer homogenen Mischung vermahlen und anschließend mit einer pneumatischen Handpresse zu Presslingen verarbeitet. Diese werden dann mit einem VERTEX 70 Spektrometer (Bruker) im Transmissionsmodus vermessen.

4.2.4 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die ICP-MS-Messungen wurden extern vom Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe in Mühlheim an der Ruhr durchgeführt.

4.2.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt mit dem Elementaranalysator vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH). Für jede Probe wird eine Doppelbestimmung durchgeführt.

4.2.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen werden auf einem Stadi P Diffraktometer (STOE & Cie GmbH) mit einem Ge[111] Monochromator und einem Mythen 1K Detektor (Dectris) durchgeführt. Die Messung erfolgt mit flachen Probenträgern in Transmissionsgeometrie unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung mit der Wellenlänge 1,54060 Å im Winkelbereich von 2θ zwischen 10° und 90° .

4.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für die XPS-Messungen wird ein SSX 100 ESCA Spektrometer (Surface Science Laboratories Inc.) verwendet. Die Anregung erfolgt mittels monochromatischer Al K_{α} Strahlung bei 9 kV und 10 mA. Die Übersichtsspektren werden bei einer Durchlassenergie von 150 eV, die Bindungsspektren mit 50 eV gemessen. Die Datenauswertung erfolgt mit der Software CASAXPS (Casa Software Ltd.).

4.3 Elektrochemische Charakterisierung

4.3.1 Pt/C (ORR)

Für die Messungen werden ein PARSTAT 4000 Potentiostat (AMETEK) und ein PARSTAT MC Potentiostat (AMETEK) verwendet. Als Arbeitselektrode dient eine rotierende Scheibenelektrode mit Glaskohlenstoff (PINE, 5 mm), als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (Sigma-Aldrich) und als Konterelektrode ein Pt-Draht (PINE). Die Referenzelektrode wird gegen eine Reversible Wasserstoffelektrode (RHE) kalibriert, sodass alle Potentiale relativ zur RHE angegeben sind. Die Arbeitselektrode wird vor jedem Experiment mit einer 0,05 µm γ-Al₂O₃-Suspension (BÜHLER) poliert und anschließend durch Ultraschallbehandlung in Ethanol, Aceton und entionisiertem Wasser gereinigt. Zur Herstellung der Katalysatortinte werden im Falle des unbehandelten Katalysators HiSPEC-3000 (Johnson Matthey, 20 % Pt/C) 2,5 mg Katalysator in einer Mischung aus deionisiertem Wasser (1 ml), Isopropanol (0,2 ml) und 5 Gew.-%iger Nafionlösung (50 µl) durch Ultraschall dispergiert. Von dieser Suspension werden 10 µl auf der Arbeitselektrode aufgebracht und unter einem leichten Argonstrom getrocknet, sodass sich eine Platinbeladung von 20,4 µg·cm⁻² ergibt. Für die IL-modifizierten Katalysatoren wird die Einwaage so angepasst, dass die Platinbeladung konstant bleibt.

Als Elektrolyt dient eine 0,1 M HClO₄-Lösung, welche zunächst mit Stickstoff gespült wird. Durch Cyclovoltammetrie (CV) mit 20 Zyklen und einer Scanrate von 100 mV·s⁻¹ im Potentialbereich zwischen 0,05 und 1,3 V wird die Elektrode elektrochemisch gereinigt. Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (EAS) werden anschließend CV-Messungen über 5 Zyklen mit einer Scanrate von 20 mV·s⁻¹ zwischen 0,05 und 1,3 V durchgeführt. Schließlich wird bei einer Rotation von 1600 rpm eine Basislinie gemessen (1 CV, 0,05-1,3 V, 10 mV·s⁻¹). Anschließend muss der Elektrolyt für mindestens 20 Minuten mit Sauerstoff gesättigt werden. Nach einer weiteren Vorbehandlung (5 Zyklen, 0,05-1,3 V, 100 mV·s⁻¹) wird die Polarisationskurve mit den gleichen Einstellungen wie die Basislinie gemessen. Um den Spannungsabfall aufgrund des Elektrolytwiderstandes (iR-Drop) kompensieren zu können, wird der Ohm'sche Widerstand durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mit einer Wechselstromamplitude von 5 mV bestimmt.

Zur Berechnung der EAS wird das gemessene CV im Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,4 V um den kapazitiven Strom korrigiert und anschließend integriert. Der so erhaltene Wert H_{upd} kann mit folgender Formel in die EAS umgerechnet werden:

$$EAS = \frac{H_{upd}}{v \cdot m_{Pt} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} \quad (4-2)$$

Dabei bezeichnet ν die Scanrate, m_{Pt} die Platinmasse auf der Elektrode und der Umrechnungsfaktor $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ entspricht der Ladung, die für die Desorption einer Monolage Wasserstoff von einer Platinoberfläche benötigt wird [88].

Zur Beurteilung der elektrokatalytischen ORR-Aktivität wird der anodische Teil der Polarisationskurve verwendet. Von diesem wird die Basislinie subtrahiert. Die Polarisationskurve zeigt typischerweise einen S-förmigen Verlauf. Im Bereich niedriger Potentiale ist die Reaktion diffusionslimitiert und kann daher durch Potentialerniedrigung nicht weiter beschleunigt werden. Dieser diffusionslimitierte Strom kann verwendet werden, um mit Hilfe der Koutecky-Levich-Gleichung den Massentransporteinfluss aus Messpunkten herauszurechnen:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{j_{\text{diff}}} \quad (4-3)$$

Nach der Gleichung ergibt sich der Kehrwert der gemessenen Stromdichte als Summe der Kehrwerte der durch den Katalysator verursachten kinetischen Stromdichte j_{kin} und dem Kehrwert der diffusionslimitierten Stromdichte j_{diff} . Die kinetische Stromdichte bei einem bestimmten Potential kann verwendet werden, um die katalytische Aktivität von unterschiedlichen Systemen zu vergleichen. In dieser Arbeit werden in der Regel die Potentiale 0,90 V und 0,95 V verwendet. Die kinetische Stromdichte ist auf die geometrische Oberfläche der Arbeitselektrode bezogen. Zum besseren Vergleich werden häufig jedoch die oberflächenspezifische Aktivität (SA, auf die reale Oberfläche des Katalysators bezogen) oder die massenbezogene Aktivität (MSA, auf die (Edelmetall-)Masse des Katalysators bezogen) angegeben.

4.3.2 Fe-N-C(\pm S) (ORR)

Als Arbeitselektrode dient eine rotierende Scheibenelektrode mit Glaskohlenstoff (5 mm), als Referenzelektrode eine Hg/HgO-Elektrode und als Konterelektrode eine Glaskohlenstoffelektrode. Zur Herstellung der Katalysatorpaste werden im Falle des unbehandelten Katalysators 5 mg Fe-N-C(\pm S) in einer Mischung aus deionisiertem Wasser (83,3 μl), Ethanol (142 μl) und 5 Gew.-%iger Nafionlösung (25 μl) durch Ultraschall dispergiert. Von dieser Suspension werden 5 μl auf der Arbeitselektrode aufgebracht und unter einem leichten Argonstrom getrocknet, sodass sich eine Katalysatorbeladung von $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergibt. Für die IL-modifizierten Katalysatoren wird die Einwaage so angepasst, dass die Katalysatorbeladung nach Abzug der Masse der IL konstant bleibt. Die Messungen werden bei Raumtemperatur in 0,1 M NaOH-Lösung durchgeführt. Nach Spülen der Elektrolytlösung mit Stickstoff für 15 min werden

verschiedene CV-Messungen im Potentialbereich zwischen 1,0 und 0,0 V vs. RHE durchgeführt. Zunächst 20 Zyklen bei $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zur Aktivierung, dann 2 Zyklen bei $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zur Bestimmung der Kapazität und schließlich 1 Zyklus bei $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zur Basislinienbestimmung. Anschließend wird der Elektrolyt für ca. 30 Minuten mit Sauerstoff gesättigt. Danach erfolgt die Bestimmung der Polarisationskurve mit den gleichen Einstellungen wie die Basislinienbestimmung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1500 rpm. Zur Berechnung der elektrokatalytischen ORR-Aktivität werden die Basislinie von der Polarisationskurve subtrahiert und anschließend Gleichung (4-3) angewendet, um die kinetische Stromdichte zu ermitteln.

4.3.3 Pt/C (HER)

Als Arbeitselektrode dient eine rotierende Scheibenelektrode mit Glaskohlenstoff (5 mm), als Referenzelektrode eine RHE-Elektrode (HydroFlex, Gaskatel) und als Konterelektrode ein Platindraht. Zur Herstellung der Katalysatorfarbe werden im Falle des unbehandelten Katalysators HiSPEC-3000 (Johnson Matthey, 20 % Pt/C) 2,5 mg Katalysator in einer Mischung aus deionisiertem Wasser (1 ml), Isopropanol (0,2 ml) und 5 Gew.-%iger Nafionlösung (50 μl) durch Ultraschall dispergiert. Von dieser Suspension werden 10 μl auf der Arbeitselektrode aufgebracht und unter einem leichten Argonstrom getrocknet, sodass sich eine Platinbeladung von $20,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergibt. Für die IL-modifizierten Katalysatoren wird die Einwaage so angepasst, dass die Platinbeladung konstant bleibt.

Für die Messungen in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung wird unter einem konstanten Stickstoffstrom durch Cyclovoltammetrie (CV) mit 20 Zyklen und einer Scanrate von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ im Potentialbereich zwischen 0,05 und 1,3 V die Elektrode elektrochemisch gereinigt. Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (EAS) werden anschließend CV Messungen über 5 Zyklen mit einer Scanrate von $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zwischen 0,05 und 1,3 V durchgeführt. Zur Bestimmung der HER-Aktivität wird bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm das angelegte Potential mit einer Scanrate von $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von 0,2 V auf -0,05 V abgesenkt. Als Maß für die Aktivität wird das Onsetpotential verwendet, das zum Erreichen einer Stromdichte von $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ angelegt werden muss. Für das Screening nach geeigneten ionischen Flüssigkeiten werden zusätzlich chronoamperometrische Messungen für 10 min bei -25 mV durchgeführt und der Mittelwert der gemessenen Stromdichte als Maß für die HER-Aktivität verwendet.

Die Messungen in 0,1 M KOH-Lösung erfolgen analog, wobei zur Bestimmung der HER-Aktivität das Potential von 0,2 V auf -0,3 V abgesenkt wird und die chronoamperometrischen Messungen bei -150 mV durchgeführt werden.

4.3.4 MoS₂/C und Mo₂C/C (HER)

Als Arbeitselektrode dient eine rotierende Scheibenelektrode mit Glaskohlenstoff (5 mm), als Referenzelektrode eine RHE-Elektrode (HydroFlex, Gaskatel) und als Konterelektrode eine Glaskohlenstoffelektrode. Zur Herstellung der Katalysatortinte werden 2,5 mg unbehandelter Katalysator in einer Mischung aus deionisiertem Wasser (1 ml), Isopropanol (0,2 ml) und 5 Gew.-%iger Nafionlösung (50 µl) durch Ultraschall dispergiert. Von dieser Suspension werden 10 µl auf der Arbeitselektrode aufgebracht und unter einem leichten Argonstrom getrocknet, sodass sich eine Katalysatorbeladung von 0,163 mg·cm⁻² ergibt. Für die IL-modifizierten Katalysatoren wird die Einwaage so angepasst, dass die rechnerische Beladung mit unbehandeltem Katalysator konstant bleibt.

Für die Messungen in 0,5 M H₂SO₄-Lösung werden die Elektrode unter einem konstanten Stickstoffstrom durch Cyclovoltammetrie (CV) mit 20 Zyklen und einer Scanrate von 100 mV·s⁻¹ im Potentialbereich zwischen -0,3 und 0,7 V und 3 Zyklen und einer Scanrate von 20 mV·s⁻¹ im Potentialbereich zwischen -0,25 und 0,7 V elektrochemisch gereinigt und der Katalysator aktiviert. Zur Bestimmung der HER-Aktivität wird bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm das angelegte Potential mit einer Scanrate von 5 mV·s⁻¹ von 0,2 V auf -0,25 V (MoS₂/C) bzw. -0,4 V (Mo₂C/C) abgesenkt. Als Maß für die Aktivität wird das Onsetpotential verwendet, das zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA·cm⁻² angelegt werden muss. Zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität wird ein in der Literatur beschriebenes Verfahren angewendet [89]. Dazu werden im Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,15 V bei vier Scanraten (10 mV·s⁻¹, 20 mV·s⁻¹, 30 mV·s⁻¹, 40 mV·s⁻¹) jeweils 3 CVs gemessen. Die gemessene Stromstärke bei 0,1 V wird als Funktion der Scanrate aufgetragen und die Steigung der entstehenden Geraden entspricht der gesuchten Doppelschichtkapazität.

5 Anwendung des SCILL-Konzeptes auf die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) – Versuchsergebnisse und Diskussion

5.1 Screening nach geeigneten ionischen Flüssigkeiten für die ORR auf Pt/C

Zum Screening nach ionischen Flüssigkeiten mit einem positiven Effekt für die ORR-Aktivität wurde der kommerzielle Pt/C-Katalysator HiSPEC-3000 (Johnson Matthey) verwendet. Abbildung 5-1 zeigt die elektrochemisch aktive Oberfläche (EAS) dieses Katalysators mit und ohne IL-Modifikation bei einem Porenfüllgrad von 20 %. Im sauren Elektrolyt HClO_4 wird für den unbehandelten Katalysator eine EAS von etwa $99,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht. Durch die IL-Modifikation wird die EAS reduziert. Die geringste Abnahme wird bei $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ mit einer EAS von ca. $94,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beobachtet, während bei $[\text{P}_{1444}][\text{FAP}]$ die EAS um 26 % abnimmt und den tiefsten beobachteten Wert von $73,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ annimmt. Auch im alkalischen Elektrolyt KOH ist für alle ILs eine EAS-Abnahme zu beobachten. Die stärkste Abnahme wird wiederum durch die Modifikation mit $[\text{P}_{1444}][\text{FAP}]$ erzielt, wodurch die EAS um ca. 53 % von ursprünglich $67,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $31,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ absinkt. Die Erniedrigung der EAS durch den Einfluss von ILs entspricht Literaturberichten, in denen diese Beobachtung auf Ligandeneffekte oder das Blockieren von aktiven Platinzentren durch die IL zurückgeführt wurde [76, 90].

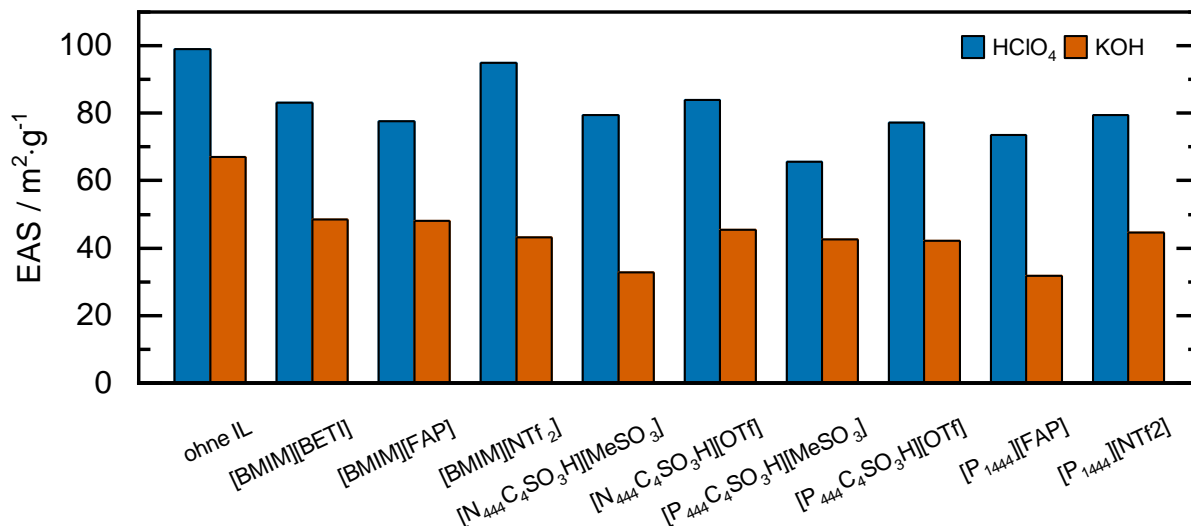


Abbildung 5-1: Elektrochemisch aktive Oberfläche von Pt/C mit und ohne IL-Modifikation mit einem Porenfüllgrad von 20 % und unterschiedlichen ILs, jeweils bestimmt in 0,1 M HClO_4 (blau) und 0,1 M KOH (orange).

In Abbildung 5-2 ist die oberflächenspezifische ORR-Aktivität bei einem Potential von 0,9 V vs. RHE ohne und mit IL-Modifikation dargestellt. Der verwendete Pt/C Katalysator zeigt bei diesem Potential in 0,1 M HClO_4 -Lösung eine Aktivität von $0,34 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$. Die meisten untersuchten ILs haben einen negativen Effekt auf die ORR-Aktivität. Lediglich bei 2 untersuchten SCILL-Systemen wird ein positiver Einfluss beobachtet. Für $[\text{P}_{1444}][\text{NTf}_2]$ ergibt sich ein moderater Anstieg auf

0,41 mA·cm⁻²_{Pt}, während [BMIM][NTf₂] mit einer Steigerung um den Faktor 3,1 eine deutliche Verbesserung auf 1,07 mA·cm⁻²_{Pt} bewirkt. Im alkalischen Elektrolyt KOH ergibt sich ein anderes Bild. Hier bewirkt die IL Modifikation für alle untersuchten ILs eine Erhöhung der oberflächenspezifischen Aktivität in unterschiedlichem Ausmaß. Die deutlichste Erhöhung wird auch im Alkalischen von der IL [BMIM][NTf₂] bewirkt, wobei ein Anstieg um den Faktor 2,7 von 0,12 mA·cm⁻²_{Pt} auf 0,31 mA·cm⁻²_{Pt} beobachtet wird.

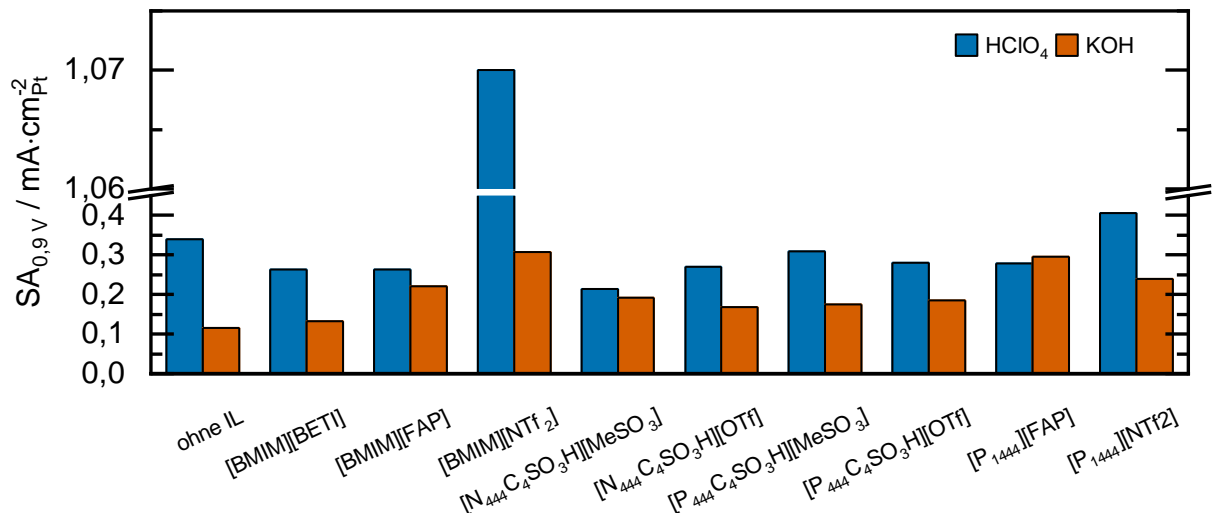


Abbildung 5-2: Oberflächenspezifische ORR-Aktivität bei 0,9 V von Pt/C mit und ohne IL-Modifikation mit einem Porenfüllgrad von 20 % und unterschiedlichen ILs, jeweils bestimmt in 0,1 M HClO₄ (blau) und 0,1 M KOH (orange).

Insgesamt lässt sich festhalten, dass der Einfluss der IL auf die ORR-Aktivität im sauren Medium für die meisten verwendeten ILs im Vergleich zum alkalischen Medium schwach ausgeprägt ist. Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine zu geringe Hydrophobizität bzw. zu ausgeprägte Löslichkeit im sauren Elektrolyten sein (vgl. Kapitel 6.1). Dadurch könnte die IL aus dem Katalysator ausgespült werden und würde somit einen geringen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften nehmen. Eine Ausnahme bildet die imidazolbasierte IL [BMIM][NTf₂], die eine deutliche Aktivitätssteigerung bewirkt.

5.2 Variation der Alkylkettenlänge in imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten auf Pt/C ¹

Wie in Kapitel 5.1 gezeigt ergibt sich im Screening vor allem für die imidazolbasierte IL [BMIM][NTf₂] eine Aktivitätssteigerung. In diesem Kapitel wird für diese IL-Klasse die Alkylkettenlänge im Imidazolkation variiert, um weitere Erkenntnisse zum Einfluss der molekularen Struktur auf die Aktivitätssteigerung zu gewinnen. Die im Rahmen der Alkylkettenvariation verwendeten ILs sowie ihre Abkürzungen sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Das Anion [NTf₂] sowie die Methylgruppe im Kation sind in allen ILs vorhanden, während die zweite Seitenkette aus einem Alkylrest mit 2, 4, 6 oder 10 Kohlenstoffatomen besteht. Zur übersichtlicheren Darstellung wird die IL nach der Zahl der C-Atome in den Alkylketten benannt. So wird die IL [BMIM][NTf₂] in diesem Abschnitt als C₄C₁ abgekürzt.

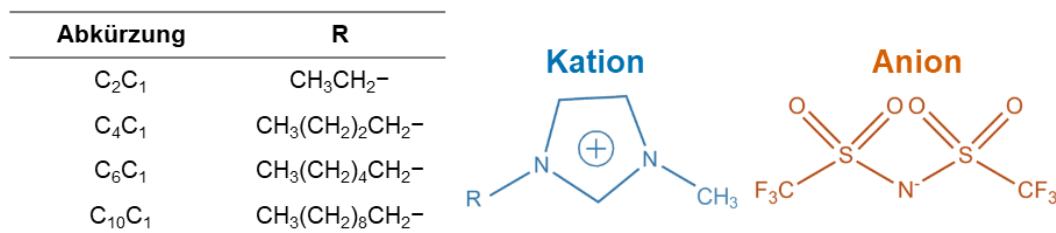


Abbildung 5-3: Übersicht der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und ihrer Abkürzungen. Abbildung adaptiert mit Erlaubnis aus [91]. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften des Pt/C mit und ohne IL-Modifikation wurden CVs gemessen, die in Abbildung 5-4 a gezeigt sind. Prinzipiell zeigen alle Katalysatoren das für Pt/C zu erwartende CV mit einem Peak im Bereich von 0,05 bis 0,4 V, der auf die Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff zurückzuführen ist, sowie den Bereich der Bildung von oxidierten Oberflächenspezies bei Potentialen oberhalb von 0,6 V. Die Größe der Peaks ist dabei abhängig von der zugegebenen IL. Um dies zu quantifizieren, wurden die EAS aus dem Wasserstoffsignal sowie der Bedeckungsgrad an sauerstoffhaltigen Spezies aus dem Peak bei Potentialen oberhalb von 0,6 V berechnet und in Abbildung 5-4 b dargestellt. Für die EAS ergibt sich die für die IL-Modifikation typische Abnahme, die bereits in Kapitel 5.1 beschrieben wurde. Die Abnahme ist dabei abhängig von der Länge der Alkylkette. Bei kurzen Seitenketten nimmt der Wert nur geringfügig von ursprünglich 99,0 m²·g⁻¹ auf 96,0 m²·g⁻¹ (C₂C₁) und 94,6 m²·g⁻¹ (C₄C₁) ab. Wird die Alkylkettenlänge noch weiter erhöht, so ergibt sich ein deutlicher Abfall um 37,5 % auf 61,9 m²·g⁻¹ (C₆C₁) und für die längste untersuchte Seitenkette ergibt sich der tiefste Wert von 41,0 m²·g⁻¹ (C₁₀C₁), was einer relativen Abnahme von 58,6 % entspricht.

¹ Dieser Abschnitt basiert teilweise auf einer Publikation und wird adaptiert mit Erlaubnis aus [91]. Copyright © 2018 American Chemical Society.

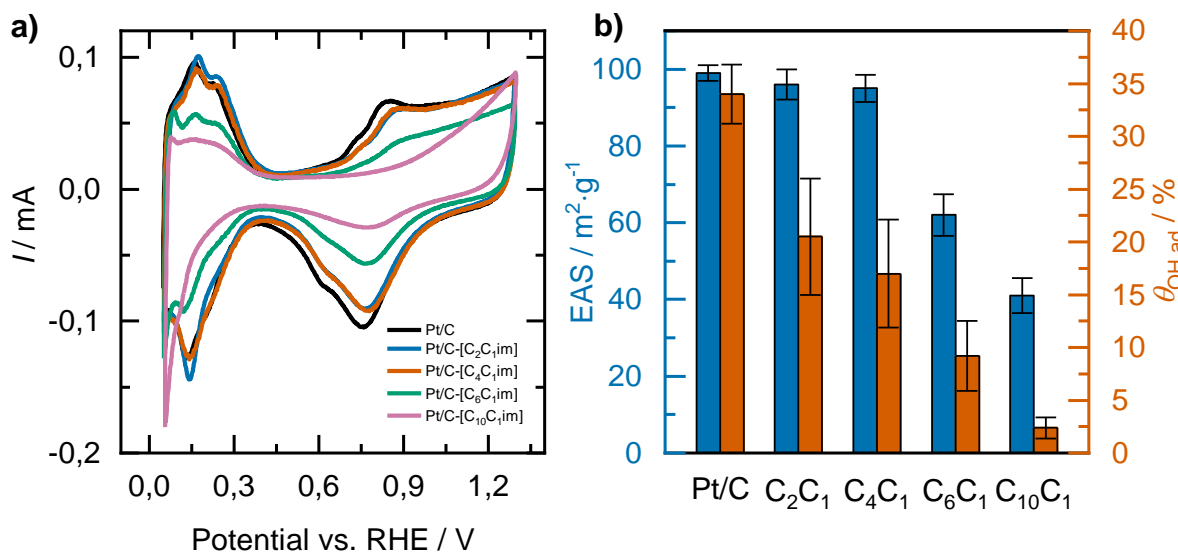


Abbildung 5-4: Cyclovoltammogramme IL-modifizierter Pt/C-Katalysatoren, gemessen in N₂-gesättigter 0,1 M HClO₄-Lösung bei einer Scanrate von 20 mV·s⁻¹. b) ECSA und Oberflächenbedeckungsgrad berechnet aus den Cyclovoltammogrammen der Pt/C-Katalysatoren mit und ohne IL-Modifikation. Abbildung adaptiert mit Erlaubnis aus [91]. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Auch für den Bedeckungsgrad an nichtreaktiven sauerstoffhaltigen Spezies $\theta_{\text{OH,ad}}$ ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit von der kationischen Struktur der IL. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge $\theta_{\text{OH,ad}}$ kontinuierlich gesenkt werden kann. So sinkt der Wert beispielsweise für C₄C₁ von ursprünglich 34 % auf 17 % ab und nimmt für C₁₀C₁ den tiefsten Wert von 2,4 % an. Diese Abnahme der Oberflächenbedeckung mit sauerstoffhaltigen Spezies wird in der Literatur auf die hydrophobe Natur der eingesetzten ILs zurückgeführt, die durch das Abweisen von Wassermolekülen die Oxidation der Platinoberfläche verringern kann und somit die aktiven Zentren für die Elektrokatalyse erhalten kann [74, 77].

Um zu untersuchen, ob sich dieser Effekt auch in einer erhöhten ORR-Aktivität niederschlägt, wurden Polarisationskurven in 0,1 M HClO₄-Lösung gemessen, die in Abbildung 5-5 a dargestellt sind. Für alle untersuchten Katalysatoren ergibt sich der typische S-förmige Verlauf. Die Zugabe von IL hat dabei einen starken Einfluss auf die Lage der Polarisationskurve. Für die kurzkettigen Varianten bis C₆C₁ ergibt sich eine Verschiebung der Kurve in positiver Richtung, was einer Erhöhung der katalytischen Aktivität entspricht. Für C₁₀C₁ ergibt sich der gegenteilige Effekt: die Kurve ist im Vergleich zum unbehandelten Pt/C weiter weg vom Gleichgewichtspotential in Richtung negativer Potentiale verschoben, was eine verminderte ORR-Aktivität bedeutet.

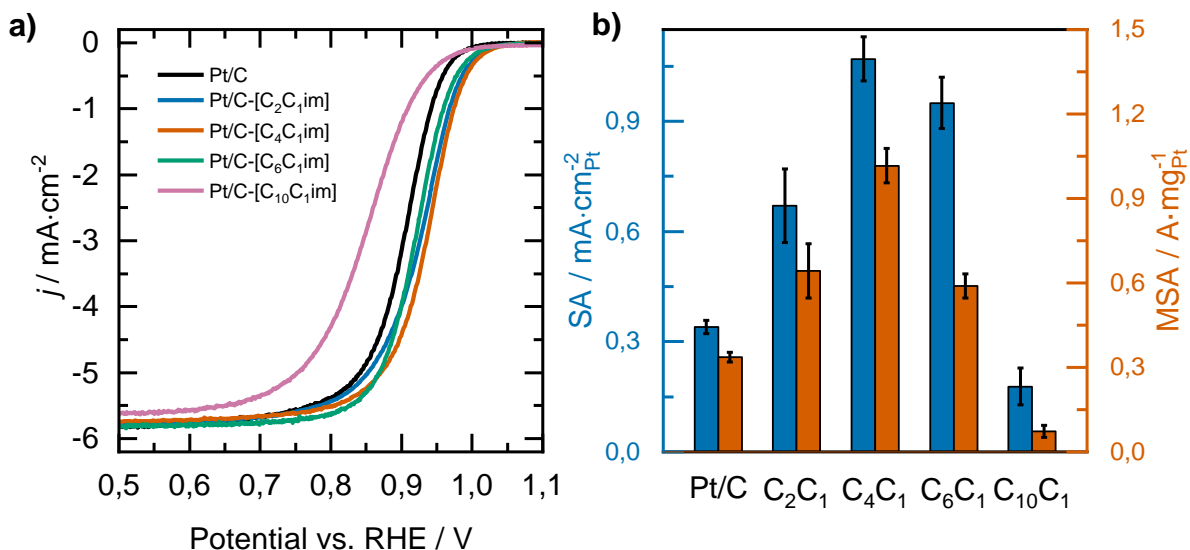


Abbildung 5-5: a) ORR-Polarisationskurven des unbehandelten und IL-modifizierter Pt/C-Katalysatoren, gemessen in O_2 -gesättigter 0,1 M $HClO_4$ -Lösung bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Vergleich der massen- und oberflächenspezifischen Aktivität der Pt/C-Katalysatoren mit und ohne IL-Modifikation bei 0,9 V. Abbildung adaptiert mit Erlaubnis aus [91]. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Um diese Effekte quantitativ beschreiben zu können, wurden aus den Polarisationskurven die oberflächen- (SA) und massenspezifischen Aktivitäten (MSA) berechnet, die in Abbildung 5-5 b gezeigt sind. Auch für die elektrokatalytische Aktivität ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Struktur der eingesetzten IL. So steigt die SA von ursprünglich $0,34 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{Pt}$ zunächst mit steigender Alkylkettenlänge an und erreicht bei C₄C₁ ein Maximum von $1,07 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{Pt}$. Eine weitere Verlängerung der Seitenkette führt nicht zu einem weiteren Anstieg der ORR-Aktivität, vielmehr sinkt sie mit steigender Alkylkettenlänge. Für C₁₀C₁ wird mit $0,18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{Pt}$ sogar ein niedrigerer Wert als für das unbehandelte Pt/C beobachtet. Grundsätzlich wäre zu erwarten, dass eine Verlängerung der Seitenkette zu einer höheren Hydrophobizität und somit zu einem positiven Effekt auf die ORR-Aktivität führt. Allerdings wurde bereits bei den EAS-Werten beobachtet, dass zwischen C₄C₁ und C₆C₁ eine deutliche Abnahme der verfügbaren aktiven Zentren stattfindet. Möglicherweise führt dieser Effekt auch dazu, dass bei sehr langen Seitenketten die elektrokatalytische Aktivität wieder abnimmt.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die Bildung von Lipid- oder Mizellenstrukturen sein. In mehreren praktischen und theoretischen Arbeiten wurde das Verhalten von imidazolbasierten ILs untersucht und in der Regel ab einer Seitenkettenlänge von sechs C-Atomen die spontane Aggregation zu geordneten Strukturen beobachtet [92-96]. Die Oberfläche der Katalysatoren mit C₆C₁ und C₁₀C₁ könnten somit durch eine geordnete lipidartige Schicht belegt sein, während für kürzere Seitenketten eher schwächer geordnete und mobile Schichten vorliegen könnten. Dies könnte erklären, dass für lange Seitenketten die Bildung von sauerstoffhaltigen unreaktiven Spezies durch die effektive Abschirmung von Wassermolekülen

durch die geordnete Struktur effektiv unterdrückt wird, gleichzeitig jedoch auch reaktive Zentren abgeschirmt werden und somit die elektrokatalytische Aktivität zurückgeht.

Neben der Aktivität muss auch die Stabilität der Elektrokatalysatoren für eine industrielle Verwendung ausreichend hoch sein. Daher wurden die Katalysatoren beschleunigten Stabilitätstests unterzogen, bei denen 2000 Zyklen zwischen 0,4 und 1,4 V angelegt wurden. Die EAS vor und nach diesem Test sind in Abbildung 5-6 a dargestellt. Für das unbehandelte Pt/C ergibt sich eine Abnahme der EAS um etwa 65 %, während sich für die IL-modifizierten Katalysatoren Minderungen zwischen 38 % (C_6C_1) und 51 % (C_2C_1) ergeben. Eine Ausnahme bildet $C_{10}C_1$, bei dem die EAS ungefähr konstant bleibt.

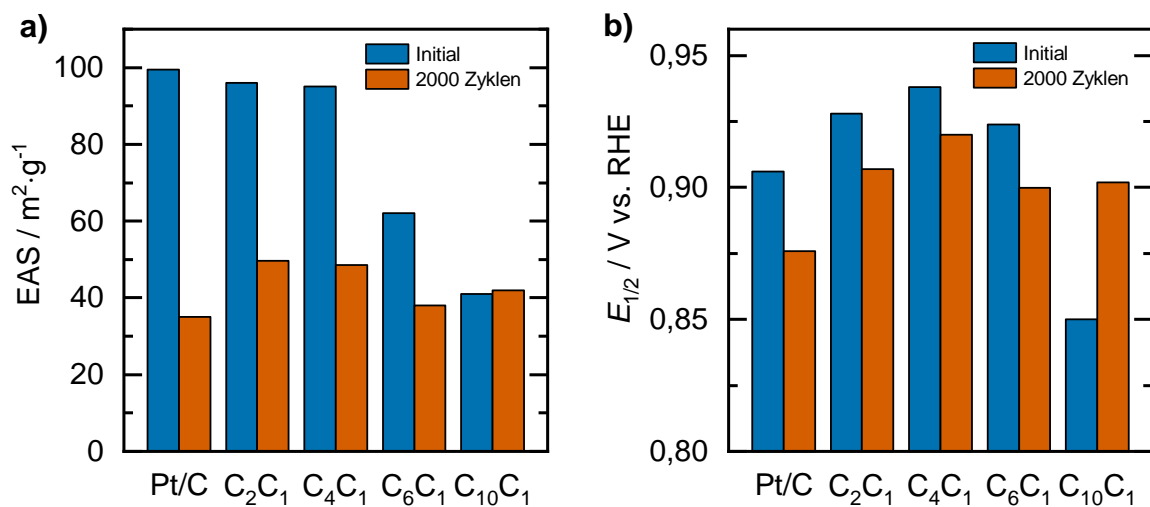


Abbildung 5-6: Vergleich der a) elektrochemisch aktiven Oberfläche und b) des Halbstufenpotentials der unbehandelten und IL-modifizierten Pt/C-Katalysatoren vor und nach 2000 Potentialzyklen zwischen 0,4 und 1,4 V in O_2 -gesättigter 0,1 M HClO_4 -Lösung. Abbildung adaptiert mit Erlaubnis aus [91]. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Zum Vergleich der elektrokatalytischen ORR-Aktivität ist in Abbildung 5-6 b das Halbstufenpotential vor und nach dem Stabilitätstest aufgetragen. Für die meisten untersuchten Katalysatoren ergibt sich eine Verringerung des Halbstufenpotentials, was der erwarteten Abnahme der Aktivität durch die Belastung des Tests entspricht. Lediglich für $C_{10}C_1$ ergibt sich eine Zunahme des Halbstufenpotentials, was möglicherweise durch eine Restrukturierung der IL-Schicht erklärt werden kann. Insgesamt lässt sich beobachten, dass der positive Einfluss der IL-Modifikation auf die Stabilität von Pt/C kaum von der Struktur des Kations beeinflusst wird.

5.3 Untersuchungen zu quaternären phosphonium- und ammoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten auf Pt/C

Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, bedingen quaternäre phosphonium- und ammoniumbasierte ionische Flüssigkeiten mit C₄-Seitenketten kaum eine Aktivitätssteigerung. Es besteht die Vermutung, dass diese nicht ausreichend hydrophob sind und wieder aus dem Porensystem ausgewaschen werden. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel phosphonium- und ammoniumbasierte ILs mit einem hohen Anteil an Octylgruppen gewählt, detailliert untersucht und der Einfluss des Porenfüllgrades dieser ILS auf die elektrochemischen Eigenschaften von Pt/C bestimmt. Abbildung 5-7 a zeigt die CVs von Pt/C, welches mit dem angegebenen Porenfüllgrad an der IL [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] modifiziert wurde. Auch diese IL zeigt im Wasserstoffbereich zwischen 0,05 und 0,4 V einen negativen Einfluss auf die Größe des Peaks, welcher tendenziell bei höherem Porenfüllgrad stärker ausgeprägt ist. Im Bereich oberhalb von 0,6 V, in dem die Oxidation der Platinoberfläche einsetzt, hat die IL zunächst ebenfalls einen abschwächenden Effekt auf den Peak. Allerdings kehrt sich der Trend oberhalb eines Potentials von etwa 0,9 V um, sodass hier nach der IL-Modifikation höhere Ströme auftreten. Dies unterscheidet sich deutlich vom Verhalten der imidazolbasierten ILs in Kapitel 5.2, bei denen im gesamten Potentialbereich oberhalb von 0,6 V eine Verringerung der Stromstärke beobachtet wurde. Dies könnte darauf hinweisen, dass die ammoniumbasierte IL weniger gut geeignet ist, die Bedeckung der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen unreaktiven Spezies zu verhindern.

Zum quantitativen Vergleich wurden aus den CVs die EAS und die Bedeckungsgrade an sauerstoffhaltigen Spezies bei 0,9 V berechnet, die in Abbildung 5-7 b gezeigt sind. Schon beim geringsten untersuchten Porenfüllgrad von 5 % nimmt die EAS um etwa 19,6 % von 99,1 m²·g⁻¹ auf 79,7 m²·g⁻¹ ab. Durch weitere IL-Zugabe nimmt der Wert mit Ausnahme des Porenfüllgrades von 50 % kontinuierlich ab und erreicht bei 100 % Porenfüllgrad mit 57,6 m²·g⁻¹ den niedrigsten Wert. Gleichzeitig sinkt $\theta_{\text{OH,ad}}$ durch die IL-Modifikation ab. Der Wert des unbehandelten Pt/C beträgt 45,7 % und nimmt mit steigenden Porenfüllgrad bis 20 % kontinuierlich ab. Bei noch höheren Porenfüllgraden bleibt der Bedeckungsgrad in etwa konstant und erreicht den niedrigsten Wert von 26,8 % bei einem Porenfüllgrad von 50 %. Somit nimmt die EAS im Vergleich zu den imidazolbasierten ILs stärker ab, während die Bedeckung mit unreaktiven Spezies in geringerem Ausmaß unterbunden wird.

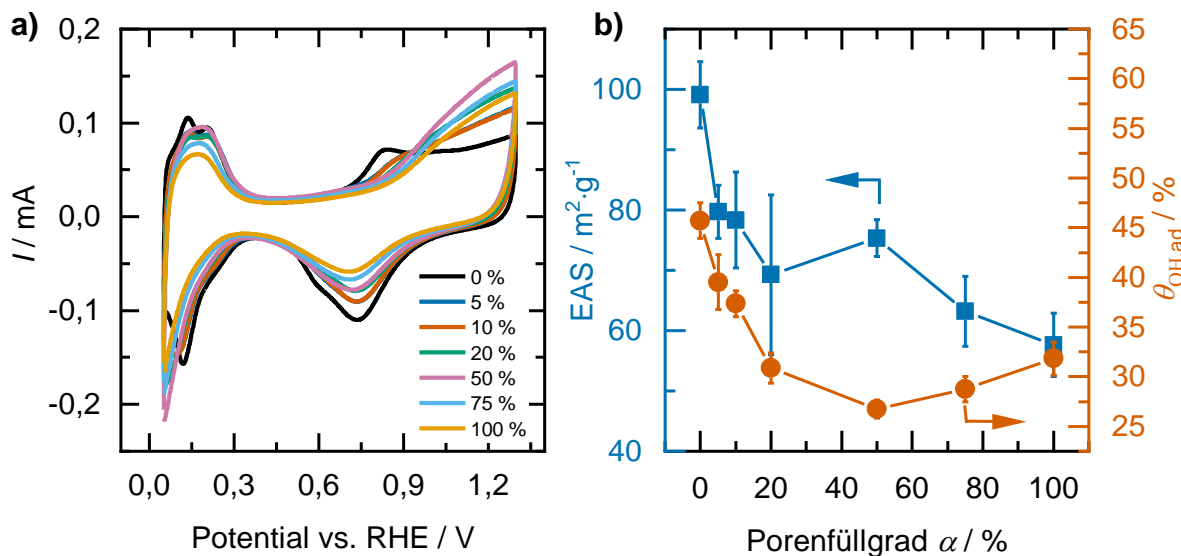


Abbildung 5-7: a) Cyclovoltammogramme von mit der IL $[N_{888}C_4SO_3H][NTf_2]$ modifizierten Pt/C-Katalysatoren, gemessen in N_2 -gesättigter 0,1 M $HClO_4$ -Lösung bei einer Scanrate von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Aus den Cyclovoltammogrammen berechnete EAS und Bedeckungsgrade an unreaktiven adsorbierten OH-Spezies.

Zur Untersuchung des Einflusses des Zentralatoms wurden auch mit der IL $[P_{888}C_4SO_3H][NTf_2]$ Pt/C-SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen Porenfüllgraden hergestellt. Die entsprechenden CVs sind in Abbildung 5-8 a dargestellt. Diese ähneln den CVs der korrespondierenden ammoniumbasierten IL. Auch hier werden die Peaks im Bereich zwischen 0,05 und 0,4 V sowie 0,6 und ca. 0,9 V abgeschwächt, während im positiveren Potentialbereich nach der IL-Modifikation größere Ströme gemessen werden. Auch für die EAS und den Bedeckungsgrad an sauerstoffhaltigen Spezies in Abbildung 5-8 b ergeben sich ähnliche Trends. Die EAS sinkt zunächst etwas weniger deutlich und erreicht bei einem Porenfüllgrad von 5 % noch $89,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Danach sinkt sie mit steigendem Porenfüllgrad weiter ab und erreicht bei 100 % den niedrigsten Wert von $59,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, was vergleichbar mit dem entsprechenden Wert der stickstoffhaltigen IL ist. Auch der Bedeckungsgrad $\theta_{OH,ad}$ nimmt durch die IL-Zugabe ab und erreicht den niedrigsten Wert von 27,5 % bei einem Porenfüllgrad von 100 %. Insgesamt ähneln sich die Ergebnisse der stickstoff- und phosphorhaltigen IL sehr stark, sodass der Einfluss des Zentralatoms in diesen Systemen vermutlich eine untergeordnete Rolle spielt.

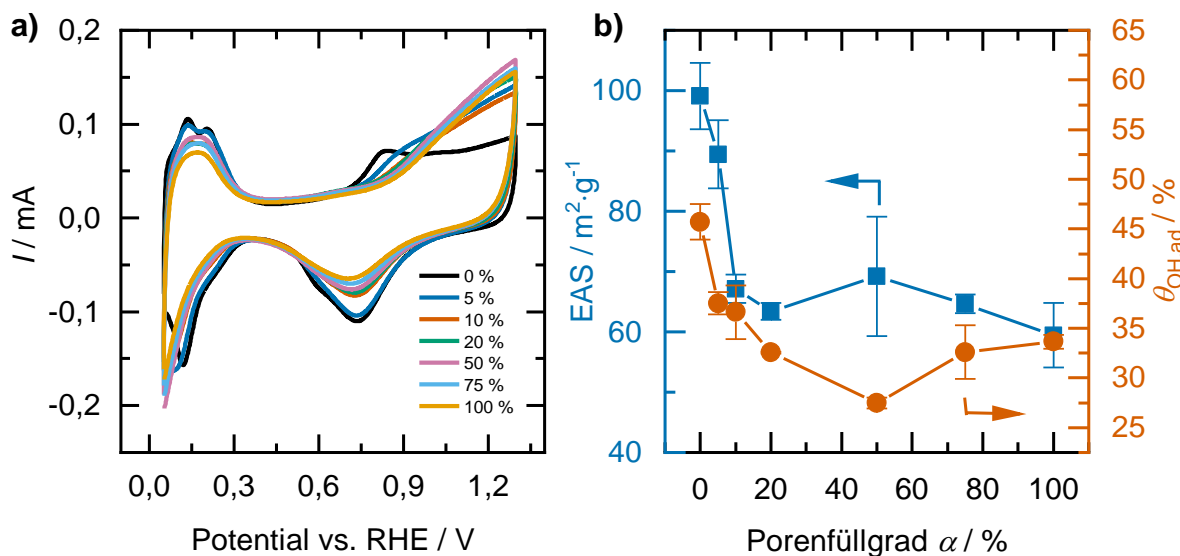


Abbildung 5-8: a) Cyclovoltammogramme von mit der IL [P₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] modifizierten Pt/C-Katalysatoren, gemessen in N₂-gesättigter 0,1 M HClO₄-Lösung bei einer Scanrate von 20 mV·s⁻¹. b) Aus den Cyclovoltammogrammen berechnete EAS und Bedeckungsgrade an unreaktiven adsorbierten OH-Spezies.

Zur Untersuchung der ORR-Aktivität wurden mit den Katalysatoren Polarisationskurven in 0,1 M HClO₄-Lösung gemessen, die in Abbildung 5-9 a dargestellt sind. Aus diesen geht hervor, dass mit steigendem Porenfüllgrad an [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] die Kurven zunehmend in Richtung negativer Potentiale verschoben sind, was einer abnehmenden katalytischen Aktivität entspricht. Darüber hinaus nimmt auch die Stromdichte im diffusionslimitierten Bereich unterhalb von etwa 0,6 V mit zunehmender IL-Beladung ab, was ein Hinweis auf eine abnehmende Selektivität oder eine zusätzliche Stofftransportbarriere sein kann.

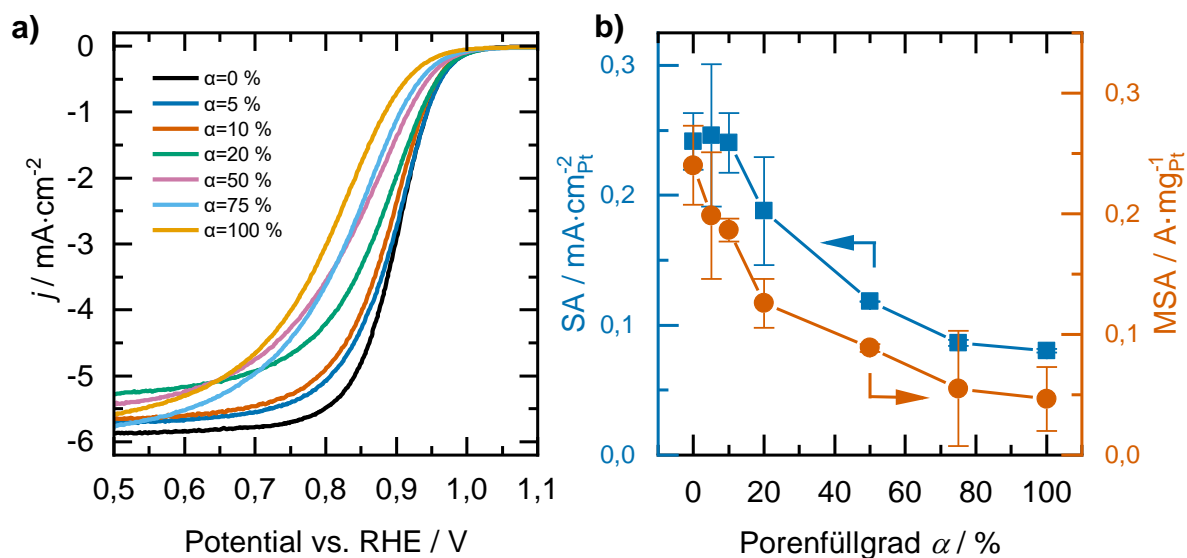


Abbildung 5-9: a) ORR-Polarisationskurven der mit der IL [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] modifizierten Pt/C-Katalysatoren, gemessen in O₂-gesättigter 0,1 M HClO₄-Lösung bei einer Scanrate von 10 mV·s⁻¹. b) Vergleich der massen- und oberflächenspezifischen Aktivität der Pt/C-Katalysatoren mit und ohne IL-Modifikation bei 0,9 V.

Die aus den Polarisationskurven berechneten oberflächenspezifischen Aktivitäten in Abbildung 5-9 b zeigen im Bereich kleiner Porenfüllgrade bis etwa 10 % keine starken Veränderungen. Bei noch höheren IL-Beladungen nehmen die Werte von SA kontinuierlich ab, sodass bei einem Porenfüllgrad von 100 % die niedrigste Aktivität von $0,08 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ gemessen wird. Dies entspricht einer Abnahme von etwa 66,7 % des Wertes von unbehandeltem Pt/C ($0,24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$). Auch für die massenbezogene Aktivität ergibt sich ein negativer Einfluss durch die IL-Modifikation und eine kontinuierliche Abnahme mit steigendem Porenfüllgrad.

Die Polarisationskurven der SCILL-Katalysatoren mit $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ in Abbildung 5-10 a zeigen ein ähnliches Bild wie die stickstoffhaltigen Äquivalente. Mit Ausnahme des geringsten Porenfüllgrades von 5 % verschieben sich die Kurven durch die Modifikation in Richtung negativer Potentiale. Ferner ist auch eine Abnahme der Stromdichte im diffusionslimitierten Bereich zu beobachten.

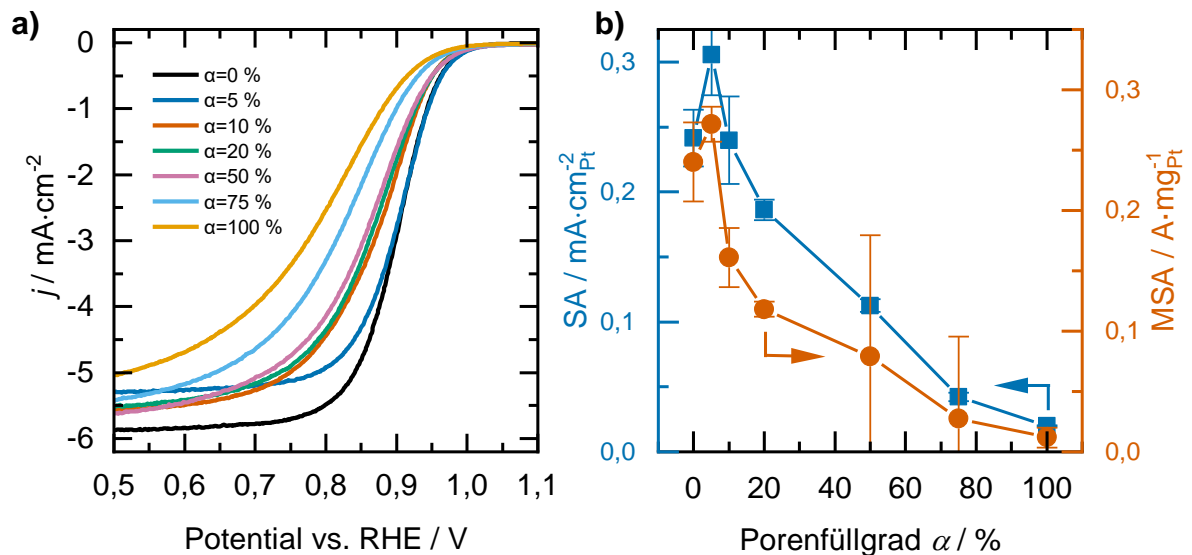


Abbildung 5-10: ORR-Polarisationskurven der mit der IL $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ modifizierten Pt/C-Katalysatoren, gemessen in O_2 -gesättigter $0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung bei einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Vergleich der massen- und oberflächenspezifischen Aktivität der Pt/C-Katalysatoren mit und ohne IL-Modifikation bei $0,9 \text{ V}$.

Auch für die in Abbildung 5-10 b dargestellten elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten zeigt sich ein ähnliches Bild. Bei einem Porenfüllgrad von 5 % ergibt sich eine leichte Aktivitätssteigerung von 26,5 % auf $0,31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$, während eine weitere Erhöhung der IL-Beladung zu einer kontinuierlichen Verringerung sowohl der oberflächen- als auch der massenspezifischen Aktivität führt.

Insgesamt lässt sich beobachten, dass die stickstoff- und phosphorhaltigen IL-Varianten jeweils zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften und der katalytischen Aktivität führt. Dies deutet darauf hin, dass das Zentralatom in diesen Systemen eine

untergeordnete Rolle spielt. Ferner können diese ILs nicht vergleichbare Aktivitätssteigerungen wie beispielsweise imidazolbasierte ILs (vgl. Kapitel 5.2) hervorrufen. Hinweise auf eine mögliche Erklärung dieser Unterschiede liefern die Untersuchungen zur EAS und zum Bedeckungsgrad an sauerstoffhaltigen unreaktiven Spezies. Die phosphonium- und ammoniumbasierten ILs reduzieren die verfügbare EAS deutlich, während gleichzeitig die Bedeckung mit sauerstoffhaltigen Spezies nicht in dem gleichen Maße gesenkt werden kann wie bei imidazolbasierten ILs. Im Bereich von sehr hohen Potentialen scheinen diese ILs die Oxidation der Oberfläche sogar zu verstärken. Dies könnte erklären, weshalb sich kein aktivitätssteigernder Effekt einstellt. Da bei den ILs lange Octylgruppen vorhanden sind, könnten wiederum Selbstorganisationseffekte zu Mizellen- oder lipidartigen Strukturen die Ursache für dieses Verhalten sein.

5.4 Übertragung des SCILL-Konzeptes auf edelmetallfreie ORR-Katalysatoren am Beispiel von Fe-N-C(\pm S)²

Die bisher vorgestellten Untersuchungen wurden an Pt/C-Katalysatoren durchgeführt. In diesem Kapitel wird untersucht, ob das SCILL-Konzept zur Steigerung der ORR-Aktivität auch auf edelmetallfreie Systeme übertragen werden kann. Als Beispielsysteme werden Fe-N-C-Katalysatoren aus dem Arbeitskreis von Frau Prof. Kramm verwendet, welche jeweils mit und ohne Schwefelzugabe synthetisiert wurden.

5.4.1 Strukturelle und textuelle Charakterisierung von Fe-N-C(\pm S)

Zur Untersuchung der textuellen Eigenschaften von Fe-N-C(\pm S) wurden hochauflösende Stickstoffsorptionsisothermen gemessen, die in Abbildung 5-11 a gezeigt sind. Beide Katalysatorvarianten zeigen dabei ähnliche Isothermen, die einem Mischtyp I(b)-II mit einer H3-Hysterese gemäß der IUPAC-Klassifikation zugeordnet werden können [97]. Diese Form der Isothermen deutet auf eine breite Porenverteilung mit Anteilen von Mikro-, Meso- und Makroporen hin. Aus den Isothermen wurden textuelle Parameter berechnet, die in Tabelle 5-1 zusammengefasst sind. Die BET-Fläche ist mit $442 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ für den schwefelhaltigen Katalysator etwas größer als für die schwefelfreie Variante ($416 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), während das Porenvolumen mit $0,44 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ etwas niedriger ist als beim Katalysator ohne Schwefelzugabe ($0,49 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).

Weitere Einsichten zu den Unterschieden der beiden Katalysatoren liefern die Porengrößenverteilungen, welche mittels eines QSDFT-Modells aus den Isothermen berechnet wurden und in Abbildung 5-11 b dargestellt sind. Grundsätzlich zeigt sich für beide Varianten ein ähnlicher Verlauf mit zwei Maxima im Mikroporenbereich und einem breiten Peak im Mesoporenbereich mit einem Maximum bei ca. 4 nm. Durch die Schwefelzugabe im Verlauf der Synthese kann der Anteil an Ultramikroporen mit einem Durchmesser kleiner 0,7 nm deutlich gesteigert werden. Der Effekt der Erhöhung der Mikroporosität durch Zugabe von Schwefel entspricht den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen [98].

² Dieser Abschnitt basiert teilweise auf einer Open-Access-Publikation und wird gemäß den Richtlinien der Lizenz Creative Commons BY 4.0 (CC BY 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) aus [85] adaptiert.

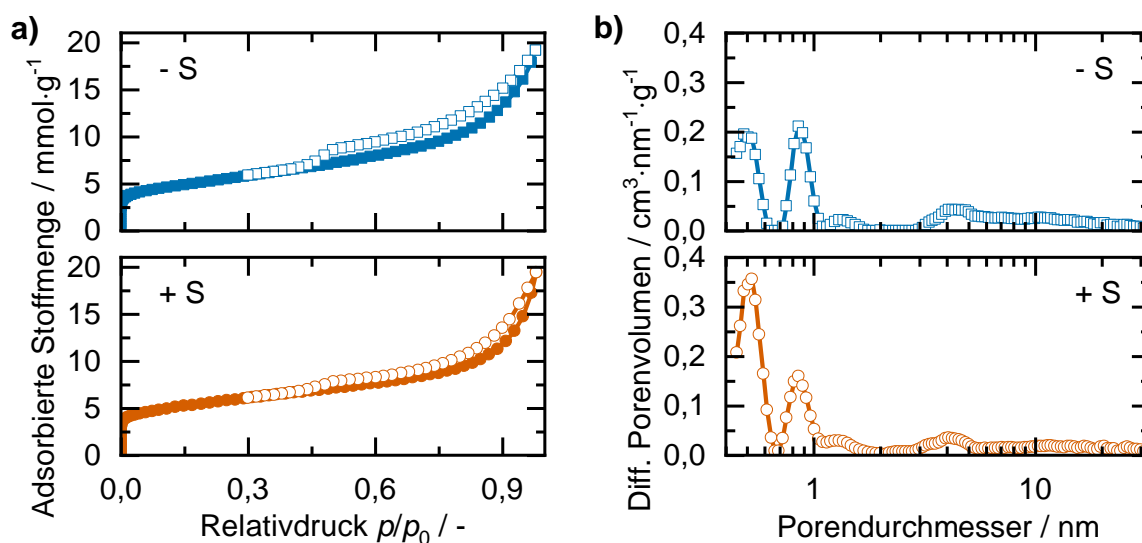


Abbildung 5-11: a) Hochauflösende N_2 -Sorptionsisothermen bei 77 K. Die ungefüllten Symbole kennzeichnen jeweils den Desorptionsast; b) mittels DFT aus den Isothermen berechnete Porengrößenverteilungen. Abbildung übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

Neben den textuellen Daten sind in Tabelle 5-1 auch die elementaren Oberflächenzusammensetzungen angegeben, die mittels XPS-Messungen bestimmt wurden (die korrespondierenden Spektren sind im Anhang zu finden). Es zeigt sich, dass durch die Zugabe von Schwefel auch die Anteile von Eisen und Stickstoff in der Katalysatoroberfläche erhöht werden können, was sich positiv auf die Zahl der aktiven Zentren auswirken kann.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der mittels XPS bestimmten elementaren Oberflächenzusammensetzung sowie der mittels N_2 -Sorption ermittelten textuellen Parameter. Tabelle übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

Probe	XPS / Gew.-%					N ₂ -Sorption / m ² ·g ⁻¹					/cm ³ ·g ⁻¹
	Fe	N	C	O	S	S _{BET}	S _{DFT}	S _{Mikroporen}	S _{Mesoporen}	Porenvolumen	
Fe-N-C (-S)	1,9	7,0	80,8	10,3	–	416	419	218	201	0,49	
Fe-N-C (+S)	6,1	10,5	72,8	9,5	1,2	442	464	299	165	0,44	

Für die Anwendung des SCILL-Konzeptes wurde die IL [BMMIM][NTf₂] ausgewählt. Bei den Untersuchungen mit Pt/C im sauren Medium hatte [BMIM][NTf₂] sehr gute Aktivitätssteigerungen gezeigt. Da die Untersuchungen mit Fe-N-C(S±) im alkalischen Medium durchgeführt wurden, fiel die Wahl auf die dreifachalkylierte Variante, um eine ausreichende Stabilität der IL zu gewährleisten. Um die erfolgreiche Modifikation der edelmetallfreien Katalysatoren nachzuweisen, wurden von beiden Katalysatoren mit einem Porenfüllgrad von

20 % [BMMIM][NTf₂] und der reinen IL Infrarot-Transmissionsspektren gemessen, die in Abbildung 5-12 gezeigt sind. Für Fe-N-C(±S) wurde jeweils der unbehandelte Katalysator als Hintergrund vermessen, um ein klares Signal zu erhalten. Es zeigt sich, dass in beiden SCILL-Systemen die IR-Banden der IL vorhanden sind, was die erfolgreiche Modifikation belegt.

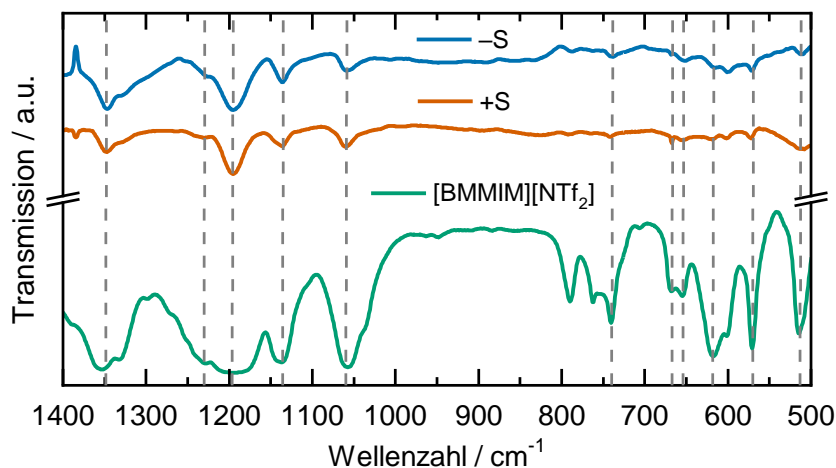


Abbildung 5-12: Infrarot-Transmissionsspektren der reinen IL und Differenzspektren der beiden mit 20 % IL modifizierten Katalysatoren, für die jeweils das Spektrum des unbehandelten Katalysators als Hintergrund abgezogen wurden. Abbildung übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die IL-Modifikation auf die textuellen Eigenschaften der Katalysatoren hat, wurde jeweils ein weiterer Batch von Fe-N-C(±S) hergestellt und mit einem Porenfüllgrad von 20 % mit der IL [BMMIM][NTf₂] modifiziert. Sowohl von den IL-beladenen als auch von den unbehandelten Proben wurden hochauflösende Argonsorptionsisothermen gemessen, die in Abbildung 5-13 a dargestellt sind. Die Form der Isothermen ist für alle untersuchten Proben wiederum eine Mischform aus Typ I(b) und Typ II mit einer H3-Hysterese [97]. Fe-N-C(+S) weist im Vergleich zum schwefelfreien System eine höhere Adsorption im niedrigen Relativdruckbereich auf, was wiederum auf ein höheres Mikroporenvolumen hindeutet. Nach der IL-Modifikation zeigen beide Katalysatoren einen sehr ähnlichen Isothermenverlauf. Auch in den Porengrößenverteilungen in Abbildung 5-13 b spiegeln sich diese Beobachtungen wider. Vor der IL-Modifikation zeigt der schwefelhaltige Katalysator insbesondere im Bereich der Ultra-Mikroporen (< 0,7 nm) ein erhöhtes Porenvolumen. Im Bereich größerer Porendurchmesser ähneln sich die Verläufe der Porengrößenverteilungen sehr stark. Auch nach der IL-Modifikation ergeben sich im Bereich von Porendurchmessern größer als etwa 4 nm keine wesentlichen Unterschiede. Sowohl die schwefelhaltige als auch die schwefelfreie Variante zeigen nach dem Einbringen der IL sehr ähnliche Porengrößenverteilungen. Einen markanten Einfluss hat die IL auf das Volumen der Poren kleiner 1 nm, deren Anteil praktisch vollständig verschwindet. Für Fe-N-C-Systeme kommt den Mikroporen eine besondere Rolle als Sitz der aktiven Zentren zu [99, 100]. Die IL scheint bevorzugt die Mikroporen der Katalysatoren zu

befüllen und befindet sich damit an der geeigneten Stelle, um Einfluss auf die katalytische Aktivität zu nehmen. Allerdings ist es auch möglich, dass die IL die Zugänglichkeit zu den Mikroporen blockiert.

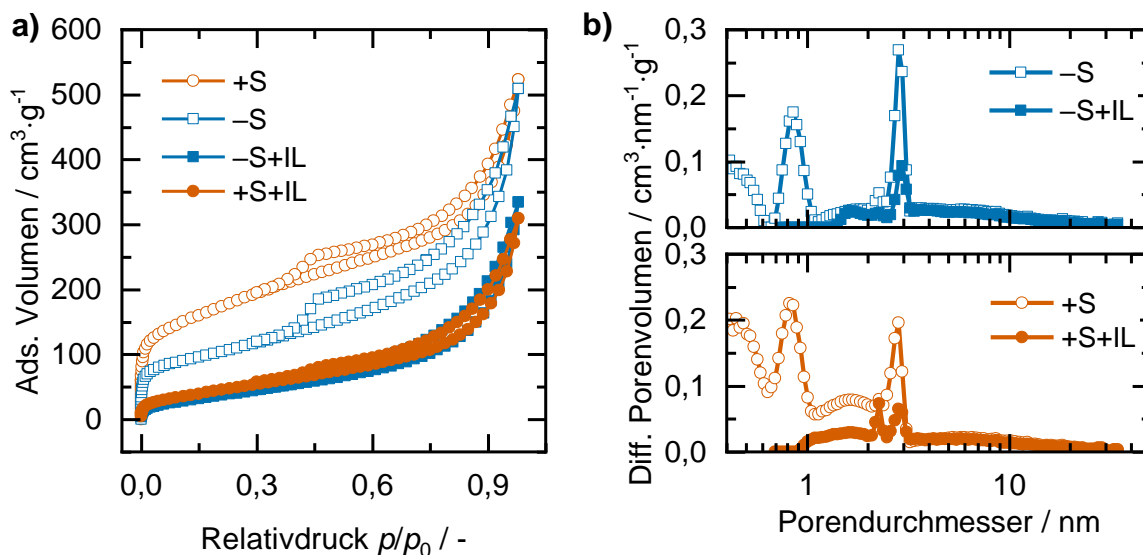


Abbildung 5-13: a) Ar-Sorptionsisothermen bei -186°C von Fe-N-C(\pm S) jeweils ohne IL und mit einem Porenfüllgrad von 20 % [BMMIM][NTf₂] und b) die daraus mittels QSDFT-Modells berechneten Porengrößenverteilungen. Abbildung übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Wassersorptionsisothermen gemessen, die in Abbildung 5-14 a absolut und in Abbildung 5-14 b normiert auf das adsorbierte Volumen bei einem Relativdruck von 0,3 dargestellt sind. Für Fe-N-C(\pm S) ohne IL ergeben sich Isothermen vom Typ V mit H2(b) Hysterese [97]. Im Bereich sehr niedriger Relativdrücke adsorbiert auf dem schwefelhaltigen Katalysator deutlich mehr Wasser als auf dem schwefelfreien, was auf die erhöhte Anzahl hydrophiler Oberflächengruppen zurückgeführt werden kann. Auch in den XPS-Messungen ergab sich für Fe-N-C(+S) eine erhöhte Konzentration an Heteroatomen. Im Relativdruckbereich von 0,3 bis 0,5 ist der für Typ-V-Isothermen charakteristische Sprung zu einer Stufe zu sehen. Dieser ist wiederum für den schwefelhaltigen Katalysator ausgeprägter. Dies deutet auf eine höhere Anzahl an Ultramikroporen hin, was die Beobachtungen aus den Argonsorptionsmessungen bestätigen. Schließlich ist auch die Gesamtaufnahme an Wasser für Fe-N-C(+S) höher, was sich mit dem größeren Mikroporenvolumen erklären lässt.

Nach der IL-Modifikation ähneln die Isothermen eher Typ III mit einer H2(b)/H3 Hysterese. Das Verschwinden der Stufe im Relativdruckbereich zwischen 0,3 und 0,5 kann mit dem Füllen oder Blockieren der Ultramikroporen durch die IL erklärt werden, die bereits durch die Argonsorption gezeigt wurde. Die IL-haltigen Katalysatoren zeigen im Vergleich zum Ausgangsmaterial jeweils eine verringerte Wasseraufnahme. Dies deckt sich wiederum mit den Ergebnissen der Argonsorptionsuntersuchungen. Um die Katalysatoren trotz ihrer unterschiedlichen Kapazität für

die Adsorption von Wasser vergleichen zu können, kann die normierte Darstellung in Abbildung 5-14 b herangezogen werden. Daraus geht hervor, dass sich das Benetzungsverhalten vor und nach der Modifikation kaum unterscheidet. Somit scheint die IL-Modifikation mit Ausnahme der Herabsetzung der Adsorptionskapazität keinen ausgeprägten Einfluss auf die Adsorption von Wasser zu nehmen.

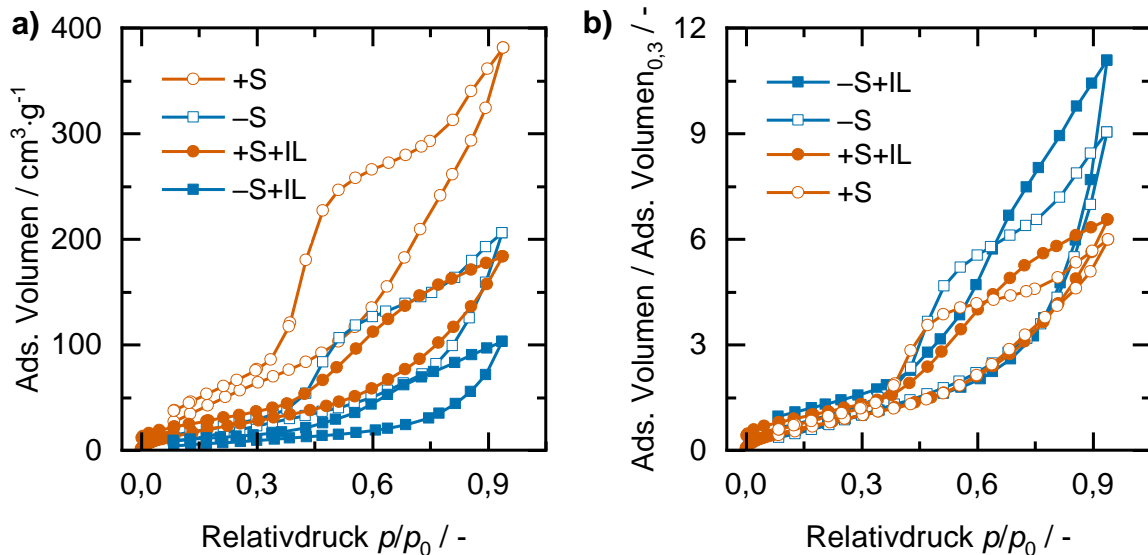


Abbildung 5-14: a) Wasserdampfsorptionsisothermen gemessen bei 20 °C und b) korrespondierende Isothermen die auf das adsorbierte Volumen bei einem Relativdruck von 0,3 normiert sind.

5.4.2 Elektrochemische Charakterisierung der ORR-Aktivität

Zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren ist die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von großer Bedeutung. Anders als bei platinhaltigen Katalysatoren lassen sich bei den meisten edelmetallfreien Systemen jedoch keine charakteristischen Peaks im CV auswerten, die eine unmittelbare Berechnung der EAS zuließen. Daher müssen in diesen Fällen andere Methoden angewandt werden. Eine weit verbreitete Möglichkeit ist dabei, die elektrochemische Kapazität als Maß für die Oberfläche der Katalysatoren und damit als indirektes Maß für die Zahl der aktiven Zentren zu verwenden [89, 101]. Im Gegensatz zur Bestimmung der EAS über die Wasserstoffadsorption auf Platinoberflächen kann diese Methode jedoch nur einen groben Anhaltspunkt liefern, da nicht nur die für die untersuchte Reaktion relevanten Gruppen erfasst werden, sondern viele Faktoren wie die Porengrößenverteilung, Benetzbarkeit und die Leitfähigkeit einen Einfluss auf die gemessene Kapazität haben [102].

Zur Bestimmung der Kapazität von Fe-N-C(\pm S) mit und ohne IL-Modifikation wurden CVs gemessen, die in Abbildung 5-15 a dargestellt sind. Zunächst zeigt sich, dass für die schwefelhaltigen Katalysatoren deutlich höhere Stromdichten gemessen werden als für die

schwefelfreie Variante. Dies kann möglicherweise auf das erhöhte Mikroporenvolumen und die erhöhte Konzentration an Heteroatomen auf der Oberfläche zurückgeführt werden, welche die Benetzbarkeit durch die Elektrolytlösung erhöhen könnte. Ferner zeigt sich, dass die Zugabe von IL einen starken Einfluss auf die gemessenen CVs hat. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurde aus den Stromdichten bei 0,8 V die Kapazität der Materialien bestimmt, welche in Abbildung 5-15 b aufgetragen sind. Vor der IL-Zugabe weist Fe-N-C(+S) mit $27,0 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine deutlich höhere Kapazität auf als der entsprechende schwefelfreie Katalysator mit $7,3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Durch die Zugabe von [BMMIM][NTf₂] kann die Kapazität in beiden Fällen bis zu einem gewissen Grad erhöht werden. Das Maximum wird dabei bei unterschiedlichen Porenfüllgraden erreicht. Beim schwefelhaltigen Katalysator liegt es bei 20 %, wobei mit einer Kapazität von $41,4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine Steigerung um etwa 53,5 % im Vergleich zum Ausgangswert erreicht wird. Für Fe-N-C(-S) wird das Maximum etwas später bei 30 % Porenfüllgrad erreicht, wobei mit $18,5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine Steigerung um 153 % beobachtet wird. Eine weitere Erhöhung der IL-Beladung führt in beiden Varianten zu einem Absinken der Kapazität, im Falle des schwefelhaltigen Katalysators sogar unterhalb der Ausgangskapazität. Da die Kapazität ein indirektes Maß für die Größe der EAS ist, könnte die Zugabe von [BMMIM][NTf₂] bis zu einem gewissen Grad die Zugänglichkeit der aktiven Zentren für elektrochemische Reaktionen erhöhen. Ab einer gewissen IL-Beladung könnte dieser Effekt durch das vollständige Füllen oder Blockieren von Poren abgeschwächt oder ins Gegenteil verkehrt werden.

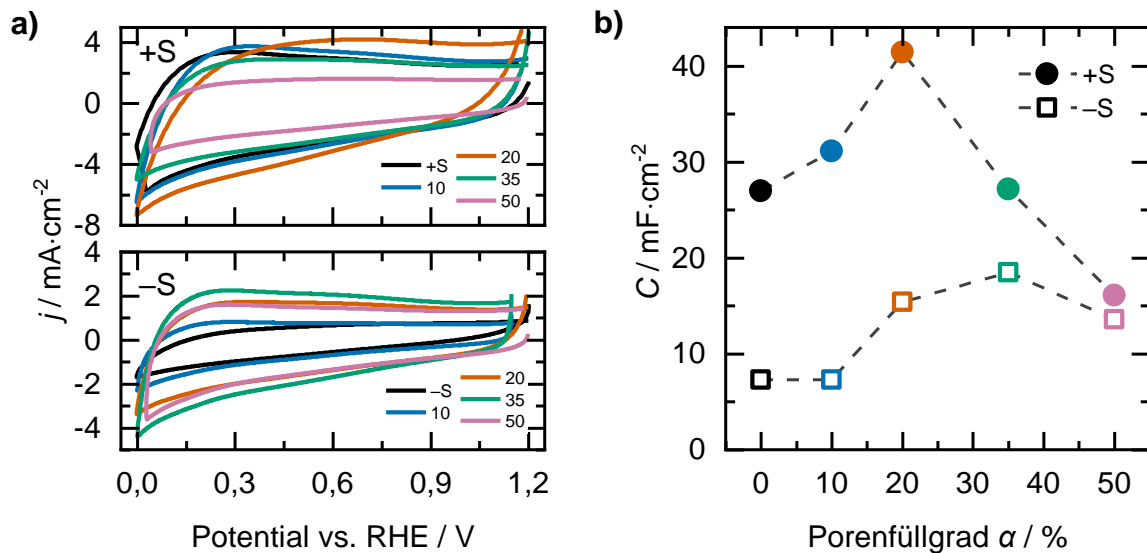


Abbildung 5-15: a) Cyclovoltammogramme in N₂-gesättigter 0,1 M NaOH-Lösung bei einer Scanrate von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von Fe-N-C(+S) (oben) und Fe-N-C(-S) (unten) jeweils mit und ohne Modifikation mit der IL [BMMIM][NTf₂] und dem angegebenen Porenfüllgrad; b) aus den CVs berechnete Doppelschichtkapazitäten. Abbildung übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

Zur Charakterisierung der ORR-Aktivität wurden Polarisationskurven in 0,1 M NaOH-Lösung gemessen, die in Abbildung 5-16 a dargestellt sind. Auch hier hat die Zugabe von IL einen starken Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften. Dabei unterscheiden sich die beiden Katalysatorvarianten deutlich voneinander. Im Falle des schwefelhaltigen Katalysators verschieben sich nach der IL-Modifikation die Polarisationskurven in Richtung negativer Potentiale, was einer Verringerung der elektrokatalytischen Aktivität entspricht. Anders verhält es sich bei Fe-N-C(-S). Hier wird durch die Zugabe der IL eine Verschiebung in Richtung des Gleichgewichtspotentials erreicht und somit die Aktivität des Elektrokatalysators erhöht. Dies spiegelt sich auch in den aus den Polarisationskurven berechneten kinetischen Stromdichten in Abbildung 5-16 b wider. Für den schwefelhaltigen Katalysator ist die Aktivität ohne IL-Zugabe mit $7,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ähnlich hoch wie bei einem Porenfüllgrad von 10 %. Durch die weitere Erhöhung der IL-Beladung sinkt die Aktivität ab und erreicht bei 50 % Porenfüllgrad den niedrigsten Wert von $2,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Anders verhält es sich bei der schwefelfreien Variante. Hier wird bei einem Porenfüllgrad von 20 % die höchste Aktivität von $7,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ beobachtet, die um den Faktor 3,6 größer ist als die Ausgangsaktivität des unbehandelten Katalysators. Bei höheren Porenfüllgraden sinkt die Aktivität etwas ab, liegt jedoch weiterhin oberhalb des Ausgangsmaterials. Es zeigt sich, dass die IL-Zugabe ähnlich gute Aktivitätssteigerungen bewirken kann wie die Zugabe von Schwefel während des Syntheseprozesses.

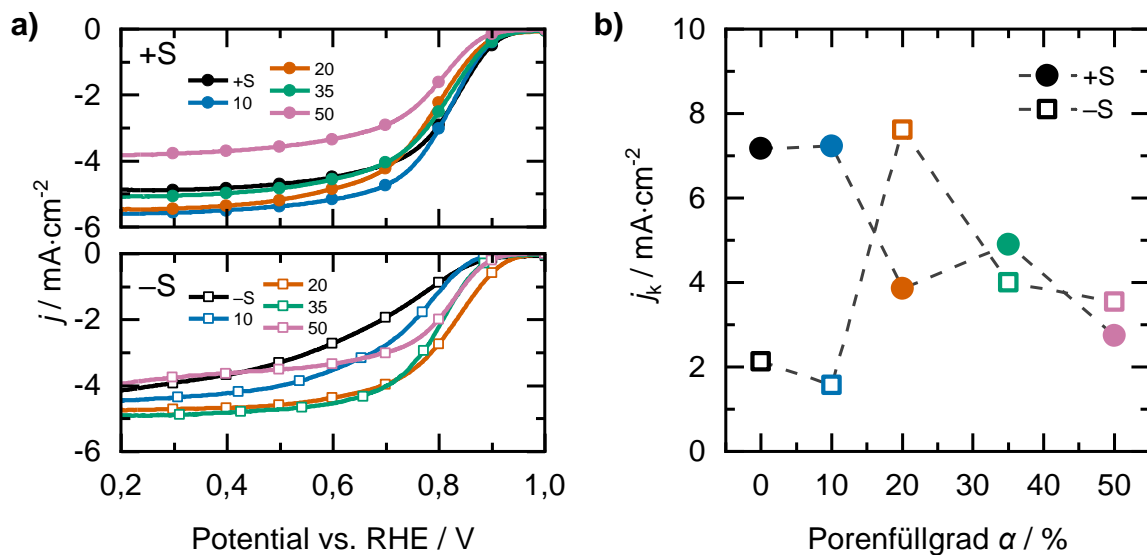


Abbildung 5-16: a) ORR-Polarisationskurven bestimmt mittels linearer Voltammetrie in O_2 -gesättigter 0,1 M NaOH-Lösung bei 1500 rpm und einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von Fe-N-C(+S) (oben) und Fe-N-C(-S) (unten), jeweils mit und ohne Modifikation mit der IL [BMMIM][NTf₂] und dem angegebenen Porenfüllgrad; b) aus den Polarisationskurven berechnete kinetische Stromstärkedichten bei 0,8 V in Abhängigkeit vom Porenfüllgrad. Abbildung übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

Dieses Verhalten kann möglicherweise mit dem Einfluss der IL auf die Kapazität erklärt werden. Durch die Zugabe von IL können die Kapazität und somit die zugängliche elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht werden. Um zu überprüfen, ob dieser Effekt mit den beobachteten Unterschieden in der elektrokatalytischen ORR-Aktivität korreliert, ist in Abbildung 5-17 die kinetische Stromdichte als Funktion der Kapazität aufgetragen. Daraus ergibt sich eine gute Korrelation der beiden Größen. Trotz der bereits erwähnten Schwächen der Verwendung der Kapazität als Maß für die EAS können in diesem Fall somit Änderungen der katalytischen Aktivität auf Änderungen der Kapazität zurückgeführt werden.

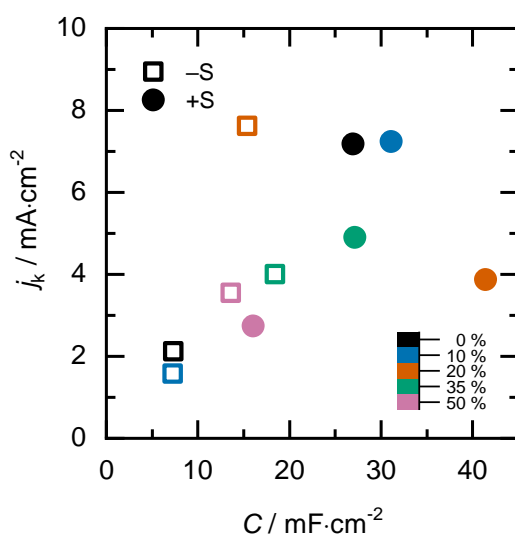


Abbildung 5-17: Korrelation zwischen kinetischer Stromdichte und Kapazität. Die Daten stammen jeweils aus Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16. Abbildung übersetzt und neu formatiert aus [85] gemäß CC BY 4.0.

5.4.3 Untersuchungen zum Einfluss der Elektrolyttemperatur

Alle bisher gezeigten Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften von Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Allerdings werden viele elektrochemische Systeme bei höheren Temperaturen betrieben. So liegt beispielsweise der Temperaturbereich der Niedertemperaturbrennstoffzelle, für die effektive ORR-Katalysatoren besonders wichtig sind, zwischen 60 und 80 °C [103]. In diesem Kapitel wird daher untersucht, welchen Einfluss die Elektrolyttemperatur auf die IL-Modifikation von ORR-Katalysatoren hat. Für die Untersuchungen wurde Fe-N-C(±S) verwendet, jeweils unbehandelt und mit einem Porenfüllgrad von 20 % an [BMMIM][NTf₂]. Die Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 20 bis 70 °C mit Schritten von ca. 10 °C durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurden zunächst CVs gemessen, die beispielhaft für die Elektrolyttemperatur von 49,1 °C in Abbildung 5-18 a gezeigt sind. Wie auch bei den Messungen bei Raumtemperatur zeigt die Zugabe von Schwefel während der Synthese einen deutlich positiven Effekt auf die erzielten Stromdichten in den CVs.

Die Zugabe von IL zu den Katalysatoren hat ebenfalls einen Einfluss auf die erzielten Stromdichten. Nach der IL-Modifikation fallen die gemessenen Stromstärken niedriger aus. Zum quantitativen Vergleich wurden aus bei unterschiedlichen Scanraten gemessenen CVs Kapazitäten berechnet, die in Abbildung 5-18 b in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur aufgetragen sind. Auffällig ist zunächst der starke Anstieg zwischen den ersten beiden Messpunkten, während eine weitere Temperaturerhöhung einen deutlich schwächeren Einfluss auf die gemessene Kapazität hat. Um zu untersuchen, ob dieser Effekt auf die Temperaturerhöhung oder einen anderen Einfluss zurückzuführen ist, wurde eine Vergleichsmessung bei Raumtemperatur durchgeführt und an charakteristischen Punkten im Messprotokoll jeweils erneut die Kapazität bestimmt (vgl. Abbildung 10-3 im Anhang). Dabei zeigte sich, dass durch eine CV-Messung in einem sauerstoffgesättigten Elektrolyten auch bei Raumtemperatur dieser deutliche Kapazitätssprung beobachtet werden kann. Somit handelt es sich hierbei nicht um einen Einfluss der Temperatur, sondern vielmehr um eine Aktivierung des Katalysators durch Sauerstoff. Da bei der Temperaturvariation die erste Messung der Kapazität vor der Zugabe von Sauerstoff erfolgte, ist bei diesem Messpunkt der Katalysator noch nicht vollständig aktiviert, weshalb die beobachtete Kapazität niedriger ausfällt.

Durch die IL-Modifikation wird die Kapazität herabgesetzt. Nach der sprunghaften Erhöhung der Kapazität zwischen den ersten beiden Messpunkten steigt die Kapazität mit Ausnahme des schwefelhaltigen Katalysators ohne IL mit zunehmender Temperatur leicht an. Bei Fe-N-C(+S) kommt es bei Temperaturen oberhalb von 50 °C zu einem Rückgang der Kapazität.

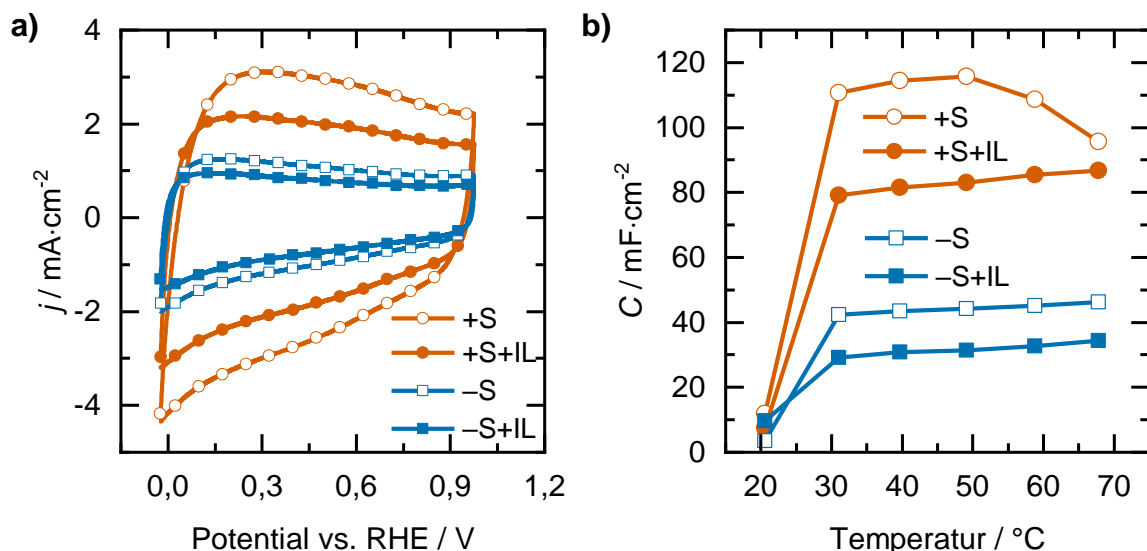


Abbildung 5-18: a) Cyclovoltammogramme in N_2 -gesättigter 0,1 M KOH-Lösung bei einer Scanrate von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ von Fe-N-C(+S) und Fe-N-C(-S) jeweils mit und ohne Modifikation mit der IL [BMMIM][NTf₂] und einem Porenfüllgrad von 20 % bei einer Elektrolyttemperatur von 49,1 °C; b) aus CVs mit unterschiedlichen Scanraten berechnete elektrochemische Kapazitäten.

Zur Untersuchung der ORR-Aktivität wurden bei allen Temperaturen Polarisationskurven gemessen und aus den gewonnenen Daten kinetische Stromdichten berechnet. Da das Gleichgewichtspotential der ORR temperaturabhängig ist, wurden diese nicht bei einem konstanten Potential, sondern bei zwei unterschiedlichen Überspannungen relativ zum Gleichgewichtspotential bestimmt [104]. Die berechneten kinetischen Stromdichten sind in Abbildung 5-19 a (Fe-N-C(-S)) und b (Fe-N-C(+S)) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Zunächst zeigt sich, dass in der Regel mit steigender Temperatur auch die beobachtete katalytische Aktivität zunimmt. Bei hohen Temperaturen oberhalb von etwa 60 °C kann jedoch auch eine Abnahme der kinetischen Stromdichten beobachtet werden. Dies deutet möglicherweise auf Deaktivierungsprozesse hin, die insbesondere bei erhöhten Temperaturen stattfinden. Weiterhin ist die Aktivität in allen Fällen für die IL-modifizierte Katalysatoren höher als für die entsprechenden Ausgangskatalysatoren. Schließlich kann beobachtet werden, dass die Aktivität der SCILL-Katalysatoren durch Temperaturerhöhung stärker gesteigert wird als die der unbehandelten Katalysatoren.

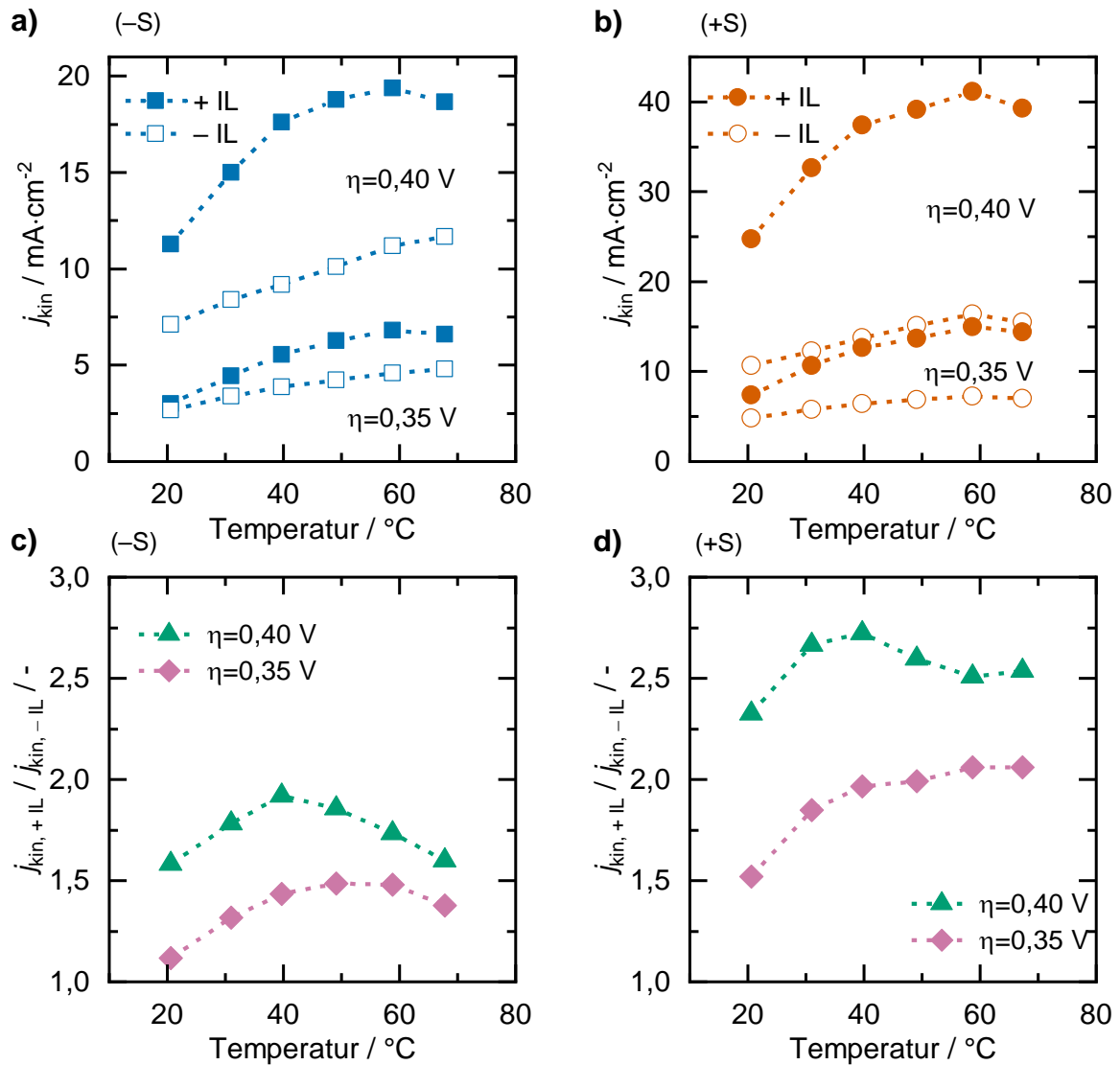


Abbildung 5-19: a) Kinetische Stromdichten und resultierende c) Verhältnisse der kinetischen Stromdichten von IL-modifiziertem zu unmodifiziertem Fe-N-C (-S) bei zwei Überspannungen in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur. b) Kinetische Stromdichten und resultierende d) Verhältnisse der kinetischen Stromdichten von IL-modifiziertem zu unmodifiziertem Fe-N-C (+S) bei zwei Überspannungen in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurde das Verhältnis aus kinetischer Stromdichte der IL-modifizierten Katalysatoren zur kinetischen Stromdichte der korrespondierenden unbehandelten Katalysatoren berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-19 c) (-S) und d) (+S) gezeigt. In beiden Fällen ist der aktivitätssteigernde Effekt der IL bei der höheren untersuchten Überspannung stärker ausgeprägt. Für die schwefelfreie Variante nimmt das Verhältnis bei beiden untersuchten Überspannungen zunächst zu und sinkt dann bei höheren Temperaturen wieder ab. Dabei verschiebt sich das Maximum mit steigender Überspannung zu niedrigeren Temperaturen. Während bei 0,35 V der Wert von 1,12 bei 20,6 °C auf ein maximales Verhältnis von 1,49 bei 49,1 °C steigt, wird bei einer Überspannung der höchste Wert von 1,92 bereits bei

einer Temperatur von 39,7 °C beobachtet. Dies entspricht einer Steigerung von 21,5 % im Vergleich zur Elektrolyttemperatur von 20,6 °C, bei der ein Verhältnis von 1,58 bestimmt wird.

Im Falle des schwefelhaltigen Katalysators hat die IL-Modifikation einen noch ausgeprägteren aktivitätssteigernden Effekt. Ferner unterscheidet sich die Temperaturabhängigkeit je nach untersuchter Überspannung. Bei der niedrigeren Überspannung von 0,35 V steigt das Aktivitätsverhältnis kontinuierlich von 1,52 bei 20,6 °C auf 2,06 bei 67,3 °C an. Bei 0,40 V hingegen steigt der Wert zunächst von 2,33 bei 20,6 °C auf ein Maximum von 2,72 bei 39,7 °C an und sinkt dann wieder auf etwas niedrigere Verhältnisse ab, die jedoch noch über dem bei 20,6 °C ermittelten Wert liegen. Somit ergibt sich bei beiden untersuchten Katalysatoren eine deutliche Abhängigkeit des aktivitätssteigernden Effektes der IL von der Elektrolyttemperatur. Dies hängt möglicherweise mit den physikalischen Eigenschaften der IL zusammen. GUI *et al.* haben die ORR in ILs untersucht und dabei durch die Kombination unterschiedlicher elektrochemischer Methoden die Eigenschaften der ILs bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisiert [105]. Dabei beobachteten sie einen Anstieg der Sauerstofflöslichkeit in [BMMIM][NTf₂] um einen Faktor von ungefähr 1,4 und eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten auf das 2,2-fache, wenn die Temperatur von 25 °C auf 75 °C erhöht wurde. Dies stand im Einklang mit der beobachteten Abnahme der Viskosität. Somit werden durch die Temperaturerhöhung der Stofftransport und die Löslichkeit in der IL verbessert, was entscheidend für eine effektive Aktivitätssteigerung ist [74, 76, 80]. Allerdings nimmt der aktivitätssteigernde Effekt der Fe-N-C(±S)-SCILL-Systeme nur in einem Fall kontinuierlich zu, während in den anderen Fällen ein Maximum beobachtet wird. Da auch bei den unbehandelten Katalysatoren teilweise eine Abnahme der Aktivität bei hohen Temperaturen beobachtet wird, könnten Deaktivierungsprozesse den positiven Einfluss der IL überlagern. Ferner ist bei der Betrachtung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von ILs zu beachten, dass selbst Spuren von Wasser in den ILs deutliche Veränderungen bewirken können [106]. Durch den Kontakt mit wässriger Elektrolytlösung kann die IL mit Wasser gesättigt werden und damit ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu wasserfreien Messungen zeigen. Insgesamt lässt sich jedoch feststellen, dass sich die Ergebnisse der Untersuchungen bei Raumtemperatur nur bedingt auf das Verhalten bei technisch relevanten Temperaturen übertragen lassen. Um verlässlichere Aussagen treffen zu können, sind daher Untersuchungen bei erhöhten Elektrolyttemperaturen notwendig.

5.5 Zusammenfassung

Durch ein Screening mit verschiedenen ILs wurde zunächst nach geeigneten Vertretern zur Steigerung der ORR-Aktivität von Pt/C gesucht. Dabei zeigte sich die besondere Bedeutung einer

ausreichenden Hydrophobizität der IL für diese Anwendung. Die besten Ergebnisse wurden mit der imidazolbasierten IL [BMIM][NTf₂] erzielt.

Durch eine gezielte Variation der Alkylkettenlänge in imidazolbasierten ILs wurden danach Zusammenhänge zwischen der IL-Struktur und den elektrokatalytischen Eigenschaften von Pt/C-SCILL-Systemen untersucht. Eine Erhöhung der Seitenkettenlänge führte zu einer Abnahme der aktiven Oberfläche und gleichzeitig zu einer verminderten Bedeckung der Platinoberfläche durch unreaktive, sauerstoffhaltige Spezies. Diese gegenläufigen Effekte resultierten in einer maximalen Aktivitätssteigerung für die IL [BMIM][NTf₂] mit einer mittleren Kettenlänge. Die starke Abnahme der EAS bei längeren Alkylketten könnte möglicherweise durch die Selbstorganisation zu lipid- oder mizellenartigen Strukturen erklärt werden, die die Oberfläche der Elektrokatalysatoren effektiv abschirmen.

Der Einfluss des Porenfüllgrades auf die elektrokatalytischen Eigenschaften wurde am Beispiel der beiden ILs [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] und [P₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] untersucht. Im Gegensatz zu imidazolbasierten ILs führt das Einbringen dieser Varianten schon bei geringen Porenfüllgraden zu einer deutlichen Abnahme der EAS, während die Blockierung der Oberfläche durch unreaktive Spezies nur geringfügig reduziert werden kann. Auch hier könnte die Selbstorganisation der langen Octylketten einen negativen Einfluss haben. Die ORR-Aktivität nimmt mit Ausnahme von sehr geringen IL-Beladungen mit steigendem Porenfüllgrad kontinuierlich ab. Die beiden untersuchten ILs zeigen dabei sehr ähnliche Ergebnisse, sodass das Zentralatom für diese Systeme nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint.

Am Beispiel von Fe-N-C(±S) wurde schließlich untersucht, ob das SCILL-Konzept auch auf edelmetallfreie Systeme übertragbar ist. Anhand von hochauflösenden Argon-Sorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass sich die IL [BMMIM][NTf₂] bevorzugt in den Mikroporen des Katalysators, in denen sich auch die aktiven Zentren befinden, abscheidet, oder deren Zugang blockiert. Durch die Modifikation veränderte sich die Kapazität der Katalysatoren. Diese Änderung korrelierte auch in etwa mit der elektrokatalytischen ORR-Aktivität. Die deutlichste Aktivitätssteigerung konnte bei Fe-N-C(-S) bei einem Porenfüllgrad von 20 % erzielt werden. Daher wurden Untersuchungen zum Einfluss der Elektrolyttemperatur mit neuen Batches von Fe-N-C(±S) auch bei einem Porenfüllgrad von 20 % durchgeführt. Hier konnte wiederum eine deutliche Aktivitätssteigerung durch die IL-Modifikation erreicht werden. Ferner zeigte sich, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf den verstärkenden Effekt hat. Dies könnte möglicherweise auf den Anstieg von Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusionskoeffizient mit steigender Temperatur zurückgeführt werden. Um Aussagen zum Verhalten bei technisch relevanten Temperaturen treffen zu können, sind daher Untersuchungen bei erhöhter Elektrolyttemperatur unerlässlich.

6 Anwendung des SCILL-Konzeptes auf die Wasserstoff-Freisetzungsreaktion (HER) – Versuchsergebnisse und Diskussion

6.1 Screening nach geeigneten ionischen Flüssigkeiten für die HER auf Pt/C

Zur Suche nach geeigneten ILs zur Beeinflussung der Aktivität bezüglich der HER wurde Pt/C mit einem Porenfüllgrad von 20 % an unterschiedlichen ILs modifiziert. Zur Charakterisierung der HER-Aktivität wurden chronoamperometrische Messungen durchgeführt. Die ermittelten durchschnittlichen Stromdichten sind in Abbildung 6-1 dargestellt. Daraus geht hervor, dass der Effekt der Modifikation vom verwendeten Elektrolyten abhängig ist. Im alkalischen Medium bewirken alle verwendeten ILs einen Rückgang der beobachteten Aktivität zwischen 33,0 % ([BMIM][NTf₂]) und 56,3 % ([P₁₄₄₄][BETI]). Dies kann durch einen Blick auf den in der Literatur favorisierten Reaktionsmechanismus plausibel gemacht werden. Demnach startet die HER im alkalischen Milieu mit einem VOLMER-Schritt, bei dem Wasser zu einem Hydroxidion und einem adsorbierten Wasserstoffintermediat gespalten wird [107]. Durch die Modifikation mit hydrophoben ILs wird die Verfügbarkeit von Wassermolekülen an den aktiven Zentren eingeschränkt, was die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit erklären könnte.

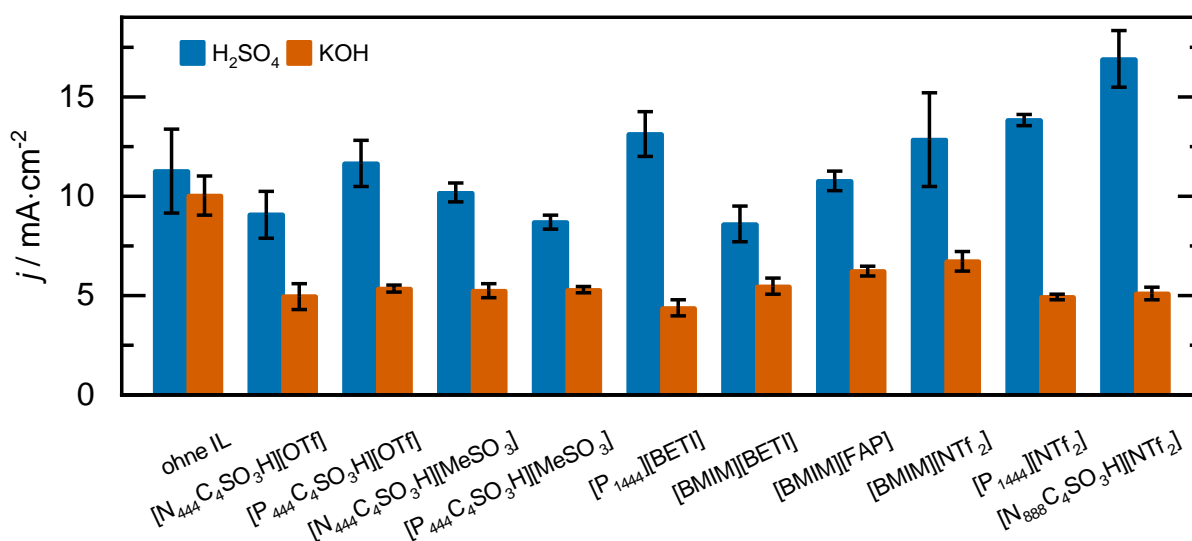


Abbildung 6-1: In chronoamperometrischen Messungen ermittelte mittlere HER-Stromdichte bei -25 mV vs. RHE (0,5 M H₂SO₄) und -150 mV (0,1 M KOH) des unbehandelten und IL-modifizierter Pt/C-Katalysatoren bei einem Porenfüllgrad von 20 %.

Im Gegensatz zum alkalischen Medium bleibt die HER-Aktivität in H₂SO₄ nach der Modifikation bei vielen ILs in etwa gleich. Die stärkste Abnahme in der beobachteten Stromdichte wird für [BMIM][BETI] mit einer Abnahme von 23,7 % bestimmt. Für einige ILs wird eine Steigerung in der katalytischen Aktivität beobachtet. Am stärksten ausgeprägt ist diese für [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] mit einer Stromdichte von 16,9 mA·cm⁻², die um 49,6 % höher ist als der Ausgangswert von

11,3 mA·cm⁻². Das abweichende Verhalten im sauren Medium könnte wiederum auf den Reaktionsmechanismus zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu alkalischen Lösungen findet im Säuren der initiale VOLMER-Schritt mit Protonen und nicht mit Wassermolekülen statt [5]. Somit hat der hydrophobe Charakter der verwendeten ILs in diesem Fall möglicherweise keinen vergleichbaren Einfluss auf die Aktivität. Die IL mit der höchsten Aktivitätssteigerung ([N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂]) hat durch die 3 Octylgruppen einen besonders ausgeprägten hydrophoben Charakter. Um zu untersuchen, warum bei vielen untersuchten ILs kaum Unterschiede in der beobachteten Aktivität auftreten, wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt. Dazu wurden Tropfen der eingesetzten ILs vorsichtig mit 0,5 M H₂SO₄-Lösung überschichtet und die Veränderung im Laufe der Zeit beobachtet. In den meisten Fällen löste sich die IL sofort oder nach kurzer Zeit. Nur für die drei ILs [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂], [P₁₄₄₄][BETI] und [P₄₄₄C₄SO₃H][NTf₂] wurden Tropfen erhalten, die auch nach 2 Tagen noch stabil waren (siehe Abbildung 6-2). Daher könnte eine zu ausgeprägte Löslichkeit im Elektrolyten dafür sorgen, dass die IL aus dem Katalysator ausgewaschen wird und folglich keinen Einfluss auf die elektrokatalytischen Eigenschaften nimmt. Dies würde auch erklären, warum in den meisten Fällen die Aktivität der IL-modifizierten Katalysatoren nur schwach vom unbehandelten Katalysator abweicht. Für die IL [P₄₄₄C₄SO₃H][NTf₂] wurde zwar ein positiver „Tropfentest“ beobachtet, allerdings konnte nach der Modifikation mit dieser IL keine stabile Katalysatorsuspension erzeugt werden und somit keine elektrokatalytische Messung durchgeführt werden. Für die anderen beiden ILs mit positivem Tropfentest ergaben sich auch deutliche Einflüsse auf die HER-Aktivität. Somit zeigt sich, dass der Auswahl von ILs mit ausreichender Stabilität im eingesetzten Elektrolyten eine entscheidende Bedeutung zukommt.

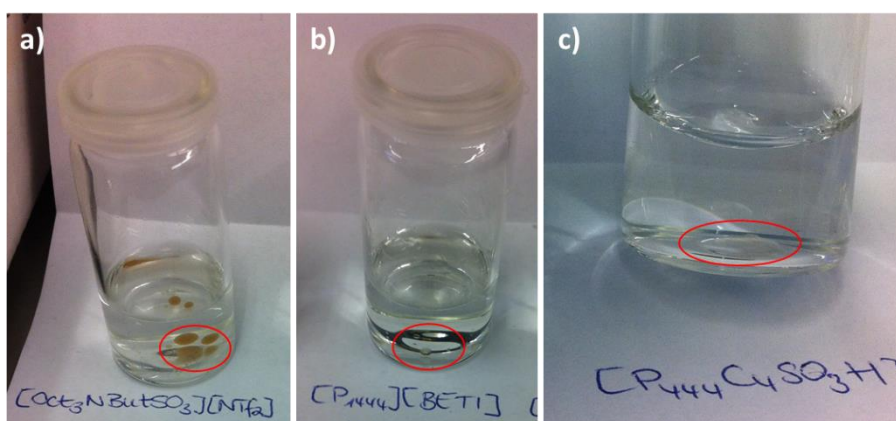


Abbildung 6-2: Löslichkeitsuntersuchungen der eingesetzten ILs. Jeweils ein Tropfen von a) [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂], b) [P₁₄₄₄][BETI] und c) [P₄₄₄C₄SO₃H][NTf₂] wurde mit 0,5 M H₂SO₄-Lösung überschichtet. Die Fotos wurden nach 2 Tagen aufgenommen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den verschiedenen Elektrolyten liegt in der Reaktionsgeschwindigkeit, die im Säuren 2-3 Größenordnungen schneller ist als im Alkalischen;

dies führt dazu, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nicht der realen Kinetik entspricht sondern von Stofftransporteffekten von Protonen oder Wasserstoff limitiert werden kann [6]. Somit könnte die IL-Modifikation durch erleichterten Protonentransport oder erleichterte Abfuhr des Reaktionsproduktes Wasserstoff im sauren Medium die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, was im Alkalischen aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich ist.

6.2 Untersuchungen zu quaternären phosphonium- und ammoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten auf Pt/C

Zur Untersuchung des Einflusses des Porenfüllgrades auf die HER-Aktivität wurden die IL $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$, die in den Screening-Versuchen in Kapitel 6.1 die höchste Aktivitätssteigerung bewirkte, sowie die entsprechende phosphorhaltige IL $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ gewählt. Pt/C wurde mit unterschiedlichen Porenfüllgraden dieser ILs modifiziert und elektrochemisch charakterisiert. Die CVs für die SCILL-Katalysatoren mit $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ sind in Abbildung 6-3 a) dargestellt. Die CVs zeigen alle die erwarteten drei Bereiche von Wasserstoffregime, Doppelschichtregime und Sauerstoffregime. Im Wasserstoffbereich zwischen 0,05 und 0,40 V zeigen sich beim unbehandelten Katalysator und bei niedriger Porenfüllung zwei Peaks, die auf die Beiträge unterschiedlicher Kristallflächen im verwendeten polykristallinen Platin zurückzuführen sind [108]. Bei höherem Porenfüllgrad ab etwa 20 % ist nur noch ein einzelner Peak zu beobachten. Im Bereich hoher Potentiale oberhalb von etwa 0,9 V werden nach der IL Modifikation höhere Ströme gemessen, was auf eine erleichterte Platinoxidation hinweisen könnte.

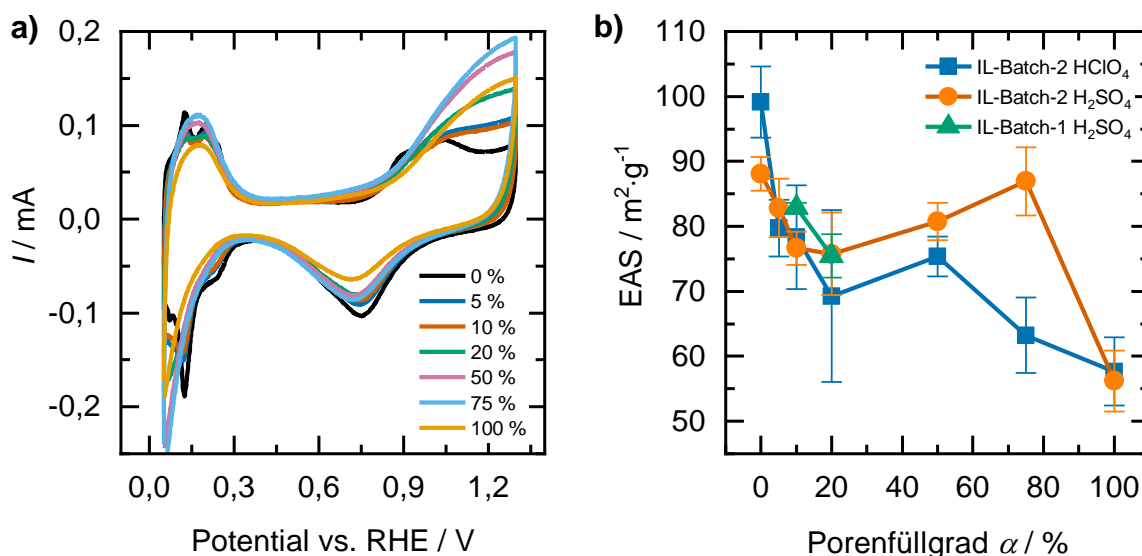


Abbildung 6-3: a) Cyclovoltammogramme von mit der IL $[N_{888}C_4SO_3H][NTf_2]$ modifizierten Pt/C-Katalysatoren, gemessen in N_2 -gesättigter 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei einer Scanrate von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Aus den Cyclovoltammogrammen berechnete EAS (orangefarbene Kreise). Zum Vergleich sind die EAS-Werte der Katalysatoren aus den Messungen in 0,1 M $HClO_4$ (blaue Quadrate) sowie eines anderen Batches der IL (grüne Dreiecke) angegeben.

Aus dem Wasserstoffbereich der CVs wurden die EAS-Werte der Katalysatoren berechnet, welche in Abbildung 6-3 b) aufgetragen sind. Darin sind zum einen die Ergebnisse für den Batch 1 dargestellt, der für das IL-Screening in Kapitel 6.1 verwendet wurde, zum anderen ein neuer Batch 2, der für die Porenfüllgradvariation hergestellt wurde. Darüber hinaus sind für den Batch 2 auch die Ergebnisse der EAS-Bestimmung in 0,1 M $HClO_4$ -Lösung angegeben. Für beide Elektrolyten ergeben sich ähnlich Verläufe. Das unbehandelte Pt/C weist die höchste EAS auf, die durch Zugabe von IL zunächst verringert wird. In $HClO_4$ fällt diese Abnahme deutlich stärker aus als in H_2SO_4 . Bei einem mittleren Porenfüllgrad von 50 % nimmt die EAS leicht zu, um dann bei 100 % Minima zu erreichen, welche mit $57,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $56,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sehr dicht beieinander liegen. Beim Vergleich der beiden Batches zeigt sich, dass der Wert bei 10 % Porenfüllgrad leicht variiert, während bei 20 % eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wird.

Analog wurden auch die CVs für die mit $[P_{888}C_4SO_3H][NTf_2]$ modifizierten Katalysatoren gemessen, welche in Abbildung 6-4 a) dargestellt sind. Die beobachtbaren Trends ähneln denen der korrespondierenden stickstoffhaltigen IL. Im Wasserstoffregime gehen mit steigendem Porenfüllgrad zwei getrennte Peaks zunehmend in einen breiten Peak über. Im Sauerstoffbereich nimmt wiederum durch die IL-Modifikation die beobachtete Stromstärke deutlich zu.

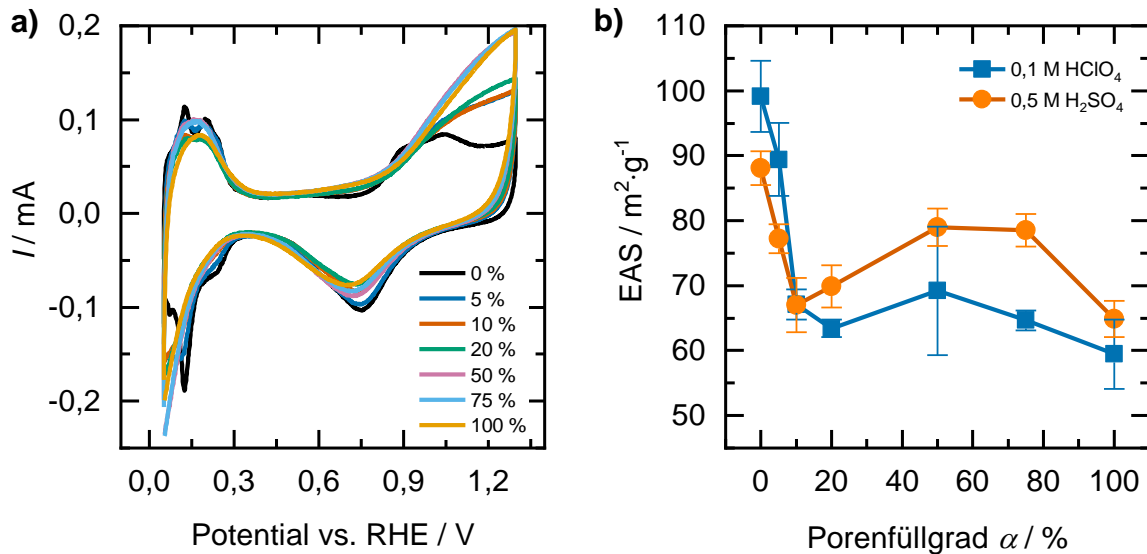


Abbildung 6-4: a) Cyclovoltammogramme von mit der IL $[\text{P}_{88}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ modifizierten Pt/C-Katalysatoren, gemessen in N_2 -gesättigter 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei einer Scanrate von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Aus den Cyclovoltammogrammen berechnete EAS (orangefarbene Kreise). Zum Vergleich sind die EAS-Werte der Katalysatoren aus den Messungen in 0,1 M HClO_4 (blaue Quadrate) angegeben.

Aus den CVs wurde wiederum die EAS der Elektrokatalysatoren bestimmt, die in Abbildung 6-4 b) aufgetragen ist. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für den Elektrolyten 0,1 M HClO_4 dargestellt (vgl. Kapitel 5.3). Für beide Elektrolyten ergibt sich wiederum ein recht ähnlicher Verlauf. Zunächst sinkt die EAS vom ursprünglichen Wert von $99,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (HClO_4) bzw. $88,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (H_2SO_4) mit steigendem Porenfüllgrad ab und erreicht ein lokales Minimum bei 20 % (HClO_4) bzw. 10 % (H_2SO_4). Bei mittleren Porenfüllgraden erreicht die EAS etwas höhere Werte, um dann bei einem Porenfüllgrad von 100 % das globale Minimum zu erreichen.

Zur Charakterisierung der HER-Aktivität wurden die Katalysatoren mit Hilfe der Linear-Sweep-Voltammetrie untersucht. Die daraus resultierenden Kurven sind in Abbildung 6-5 a) für die stickstoff- (oben) sowie phosphorhaltige Variante (unten) der IL abgebildet. Pt/C ist ein exzellenter HER-Katalysator, sodass die Reaktion in unmittelbarer Nähe zum Gleichgewichtspotential einsetzt. Durch Zugabe geringer Mengen der IL kann die Polarisationskurve noch etwas in Richtung des Gleichgewichts verschoben werden. Bei höheren Porenfüllgraden hingegen verschiebt sich der Reaktionsbeginn in Richtung negativer Potentiale, was einem Aktivitätsverlust entspricht.

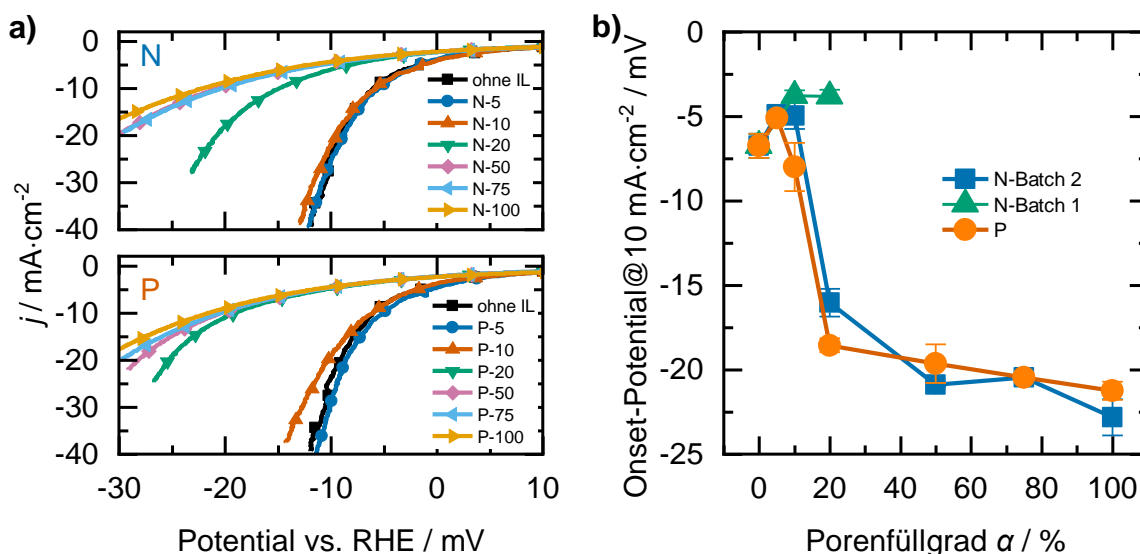


Abbildung 6-5: a) iR-korrigierte HER-Polarisationskurven von mit der IL $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ (oben) und $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ (unten) modifizierten Pt/C-Katalysatoren in N_2 -gesättigter 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei einer Scanrate von $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Rotationsrate von 2000 rpm. b) Aus den Polarisationsskizzen berechnete Onset-Potentiale zum Erreichen einer Stromdichte von $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die mit $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ modifizierten Katalysatoren (blaue Quadrate) und die mit $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ modifizierten Katalysatoren (orangefarbene Kreise). Zum Vergleich sind die Werte für einen anderen Batch von $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ angegeben (grüne Dreiecke), der im Zuge des IL-Screenings verwendet wurde.

Als Maß für die HER-Aktivität wurde das Potential gewählt, welches zum Erreichen einer Stromdichte von $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ angelegt werden muss. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 6-5 b) aufgetragen. Bei geringen Porenfüllgraden führt die IL-Modifikation zu einer Erhöhung der HER-Aktivität. So wird für die phosphorhaltige IL bei einem Porenfüllgrad von 5 % die anzulegende Spannung von ursprünglich -6,8 mV auf -4,9 mV in positiver Richtung verschoben. Die beiden untersuchten Batches der stickstoffhaltigen IL unterscheiden sich in ihrem Verhalten. Während der im Rahmen des IL-Screenings eingesetzte Batch für die Porenfüllgrade von 10 und 20 % mit -3,8 mV eine deutliche Aktivitätssteigerung bewirkt, ist dies für den zweiten Batch nur beim niedrigeren Porenfüllgrad zu beobachten. Bei einer weiteren Erhöhung der IL-Beladung wird die HER-Aktivität erniedrigt, wobei für die phosphor- und stickstoffhaltige IL sehr ähnliche Resultate erzielt werden. Auch hier scheint die Wahl des Zentralatoms keinen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften zu haben. Insgesamt lässt sich festhalten, dass das SCILL-Konzept geeignet ist, die Aktivität von Pt/C bezüglich der HER zu modifizieren.

6.3 Übertragung des SCILL-Konzeptes auf edelmetallfreie HER-Katalysatoren am Beispiel von MoS_2/C und $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$

In Kapitel 6.1 und 6.2 wurde das SCILL-Konzept auf Pt/C-Katalysatoren angewendet. In diesem Kapitel wird nun am Beispiel der edelmetallfreien HER-Katalysatoren MoS_2/C und $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ untersucht, wie eine IL-Modifikation die Aktivität beeinflusst.

6.3.1 Strukturelle und texturale Charakterisierung

Zunächst werden die Ergebnisse der Charakterisierung von MoS₂/C dargestellt. Die elementare Zusammensetzung wurde durch die Kombination von Elementaranalyse und ICP-MS bestimmt; die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Wie erwartet, besteht der Katalysator hauptsächlich aus den Elementen Molybdän, Schwefel und Kohlenstoff, während andere Bestandteile nur in geringen Mengen nachgewiesen werden können. Der enthaltene Stickstoff stammt vermutlich aus den Ammoniumionen des in der Synthese verwendeten Molybdänsalzes.

Tabelle 6-1: Elementare Zusammensetzung des MoS₂/C. Die Analyse von Molybdän und Schwefel erfolgte mittels ICP-MS; die übrigen Massenanteile wurden mittels Elementaranalyse bestimmt.

Mo / Gew.-%	S / Gew.-%	N / Gew.-%	C / Gew.-%	H / Gew.-%
28,0	19,5	2,1	30,7	1,8

Für die katalytischen Eigenschaften spielen insbesondere die Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Daher wurden Analysen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt, deren resultierende Spektren in Abbildung 10-1 a)-c) (siehe Anhang) abgebildet sind. Neben den bereits erwähnten Elementen kann mit dieser Untersuchungsmethode auch ein großer Anteil an Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden. Bei der Betrachtung des hochaufgelösten Spektrums von Molybdän zeigt sich, dass dieses hauptsächlich in der Form von MoS₂ vorliegt. Daneben liegt es auch in geringerem Umfang in der höher oxidierten Form MoO₃ vor. Diese Beobachtung deckt sich mit den Angaben der Autoren der übernommenen Syntheseroute, die die Oxidation von Molybdän auf das Einbringen von Luftsauerstoff im Rahmen der Synthese zurückführten [86, 109]. Passend zu den Ergebnissen für Molybdän liegt Schwefel hauptsächlich in der Form von S²⁻ und in geringem Umfang als Sulfat vor.

Zur Ermittlung der Kristallstruktur wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Abbildung 10-1 d) im Anhang). In diesem lassen sich keine deutlichen Reflexe erkennen. Dies unterscheidet sich von den Literaturangaben zu der verwendeten Synthesemethode, in denen Reflexe von MoS₂ beschrieben sind [86]. Möglicherweise sind die entstandenen Kristallite sehr klein. Kleine Partikel haben sehr flache und breite Reflexe, da die Reflexbreite indirekt proportional zum Partikeldurchmesser ist, die somit vom Messgerät nicht mehr aufgelöst werden können [110]. Eine mögliche Ursache ist die Verwendung eines anderen Kohlenstoffträgers: während in der Literatur Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet wurden, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ruß verwendet.

Die Porenstruktur vor und nach der IL-Modifikation mit [BMIM][NTf₂] und [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] wurde mittels Stickstoffsorption untersucht. Die resultierenden Isothermen und daraus berechneten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 6-6 dargestellt. Alle Isothermen entsprechen dabei Typ II gemäß der IUPAC-Klassifikation, der häufig für makroporöse Adsorbentien beobachtet wird [97]. Durch die Zugabe von IL sinkt das adsorbierte Stickstoffvolumen. So reduziert sich das Porenvolumen von ursprünglich 0,135 cm³·g⁻¹ auf 0,055 cm³·g⁻¹ (20 % [BMIM][NTf₂]) und 0,066 cm³·g⁻¹ (20 % [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂]). Die Massenbeladung an IL liegt bei diesem Porenfüllgrad bei etwa 4 Gew.-%, somit fällt die Abnahme deutlich stärker aus als durch die bloße Erhöhung der nicht adsorbierenden Masse zu erwarten wäre. Dies zeigt sich auch in den Porengrößenverteilungen. Das Mikroporenvolumen im Ausgangsmaterial geht nach der IL-Modifikation fast vollständig verloren. Für die IL [BMIM][NTf₂] ist diese Wirkung dabei sehr stark ausgeprägt, während bei [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] noch ein etwas größeres Mikroporenvolumen vorhanden bleibt. Auch im Bereich von Porendurchmessern zwischen 2 und 10 nm ergeben sich Abweichungen. Für die IL [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] ergibt sich bei beiden untersuchten Porenfüllgraden eine ähnliche Abnahme im resultierenden Porenvolumen, während bei [BMIM][NTf₂] der Effekt bei höherem Porenfüllgrad stärker ausgeprägt ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Zugabe der IL zu einer Verblockung der Porenstruktur in MoS₂/C führt. Daraus ergibt sich, dass sich dieser Katalysator deutlich unterschiedlich zu Pt/C verhält. Bei Untersuchungen mit Pt/C zeigte sich, dass der nominelle Porenfüllgrad, der aus der bei der Modifikation mit der IL verwendeten Menge rechnerisch ermittelt wird, und der mittels Sorptionsmessungen gemessene Porenfüllgrad sehr gut übereinstimmen [76]. Bei MoS₂/C fällt der gemessene Porenfüllgrad jedoch deutlich niedriger aus als der nominelle Porenfüllgrad, da durch das Blockieren der Porenstruktur die Volumenabnahme deutlich stärker ausfällt. Auch im Vergleich zu Fe-N-C(±S) ergeben sich Unterschiede. Bei diesen Katalysatoren hatte die IL-Modifikationen oberhalb eines Porendurchmessers von 3 nm nur geringe Auswirkungen auf das Porenvolumen (siehe Kapitel 5.4.1). Bei MoS₂/C hingegen ergeben sich auch in diesem Bereich deutliche Abnahmen des Porenvolumens nach der Zugabe der IL.

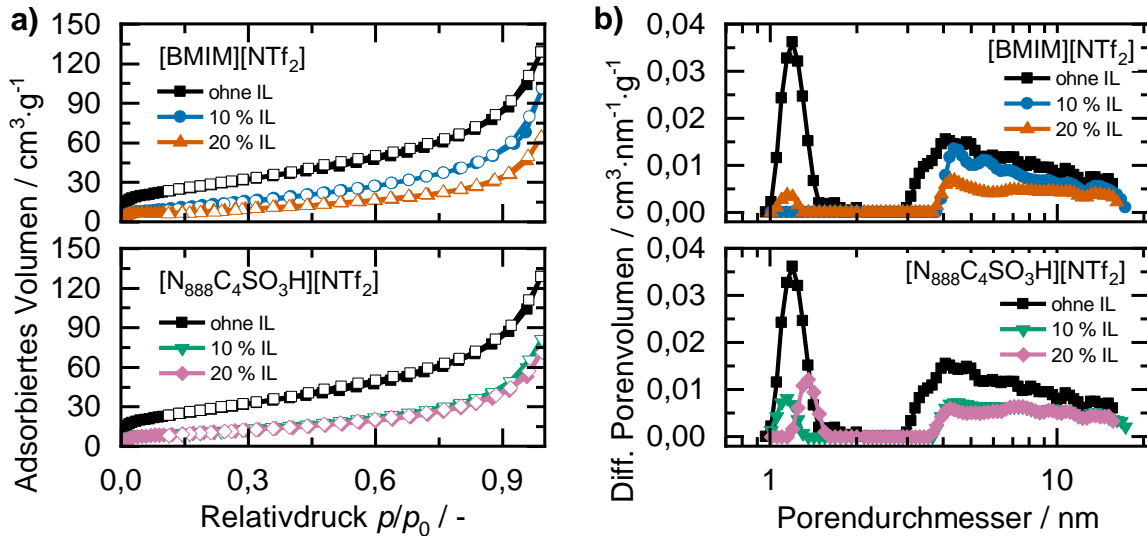


Abbildung 6-6: a) Stickstoffsorptionsisothermen von unbehandeltem MoS_2/C und mit den ILs $[BMIM][NTf_2]$ (oben) und $[N_{888}C_4SO_3H][NTf_2]$ (unten) mit einem Porenfüllgrad von jeweils 10 und 20 % modifiziertem MoS_2/C ; b) aus den Sorptionsisothermen mittels QSDFT-Modells berechnete Porengrößenverteilungen.

Der zweite edelmetallfreie Katalysator in dieser Untersuchung ist $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$. Auch davon wurde mittels ICP-MS und Elementaranalyse die Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Erwartungsgemäß sind die Hauptbestandteile Molybdän und Kohlenstoff.

Tabelle 6-2: Elementare Zusammensetzung des $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$. Die Analyse von Molybdän erfolgte mittels ICP-MS; die übrigen Massenanteile wurden mittels Elementaranalyse bestimmt.

Mo / Gew.-%	N / Gew.-%	C / Gew.-%	H / Gew.-%
21,5	0,1	69,8	1,2

Die XPS-Spektren von $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ sind in Abbildung 10-2 a) und b) (siehe Anhang) dargestellt. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Elementen ist im Übersichtsspektrum auch ein Signal von Sauerstoff zu sehen. Das hochaufgelöste Spektrum von Molybdän zeigt, dass sowohl MoC_2 als auch MoO_2 auf der Katalysatoroberfläche zu finden sind. Bestätigt wird dieser Befund auch durch das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 10-2 c). Hier sind ebenfalls die Reflexe von MoC_2 und MoO_2 zu sehen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von CHEN *et al.* [87]. Durch *in-situ* XRD-Messungen konnten sie zeigen, dass die Umsetzung der Molybdänvorstufe zu MoC_2 über mehrere Zwischenschritte verläuft, wobei MoO_2 die letzte Zwischenstufe bildet. Auch nach zwei Stunden bei 800 °C wurden in dem entstehenden Material noch Reflexe von MoO_2 gefunden.

Die textuellen Eigenschaften vor und nach der IL-Modifikation wurden mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen untersucht. Die erhaltenen Isothermen und daraus berechneten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 6-7 zusammengefasst. Wie auch bei MoS_2/C

entsprechen alle Isothermen wiederum Typ II gemäß der IUPAC-Klassifikation. Das Porenvolumen des unbehandelten Katalysators ist mit $0,147 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ etwas größer. Durch die IL-Modifikation wird das Porenvolumen auch in diesem Fall reduziert. So sinkt es beispielsweise für 20 % [BMIM][NTf₂] auf $0,094 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und für 20 % [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] auf $0,087 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Porengrößenverteilung von Mo₂C/C zeigt zwei Peaks im Mikroporenbereich und im Mesoporenbereich zwischen 3 und 11 nm. Die Zugabe von IL äußert sich auch hier in einer fast vollständigen Reduzierung des Mikroporenvolumens. Auch im Mesoporenbereich reduziert sich das Porenvolumen, während die Form der Verteilung in etwa erhalten bleibt.

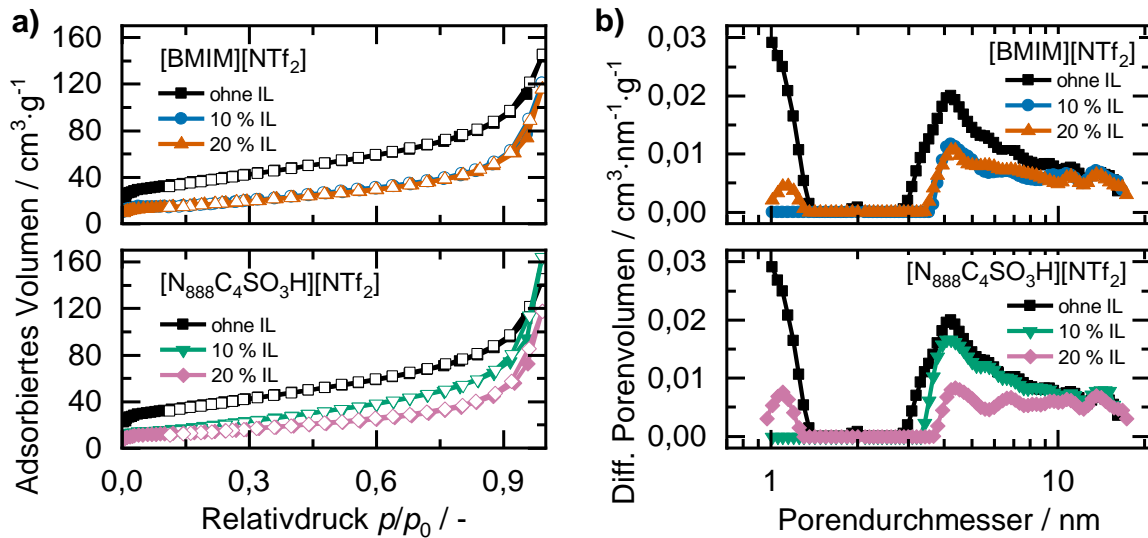


Abbildung 6-7: Stickstoffsorptionsisothermen von unbehandeltem Mo₂C/C und mit den ILs [BMIM][NTf₂] (oben) und [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] (unten) mit einem Porenfüllgrad von jeweils 10 und 20 % modifiziertem Mo₂C/C; b) aus den Sorptionsisothermen mittels QSDFT-Modells berechnete Porengrößenverteilungen.

6.3.2 Einfluss der IL-Modifikation auf die elektrochemischen Eigenschaften

Für beide untersuchten edelmetallfreien Katalysatoren lassen sich anders als bei Pt/C die elektrochemisch aktiven Oberflächen nicht über charakteristische CV-Peaks bestimmen. Als Hilfsgröße zur Beschreibung der Oberfläche wurden die Kapazitäten der Katalysatoren bestimmt, indem CVs in einem Potentialbereich ohne Redoxreaktionen bei unterschiedlichen Scanraten gemessen wurden. Beispielhafte CVs und die daraus berechneten Kapazitäten für MoS₂/C vor und nach der IL-Modifikation sind in Abbildung 6-8 dargestellt. Die CVs des unbehandelten Katalysators zeigen unabhängig von der für die Modifikation verwendeten IL die größten Stromstärken. Analog ist die bestimmte Kapazität des Ausgangsmaterials mit $11,9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ am höchsten. Durch die Zugabe von IL wird bei allen 3 untersuchten Porenfüllgraden die Kapazität deutlich verringert. Am stärksten fällt diese Abnahme jeweils bei einem Porenfüllgrad von 30 %

aus: für [BMIM][NTf₂] sinkt die Kapazität um 68,1 % auf 3,8 mF·cm⁻², im Falle von [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] um 57,1 % auf 5,1 mF·cm⁻².

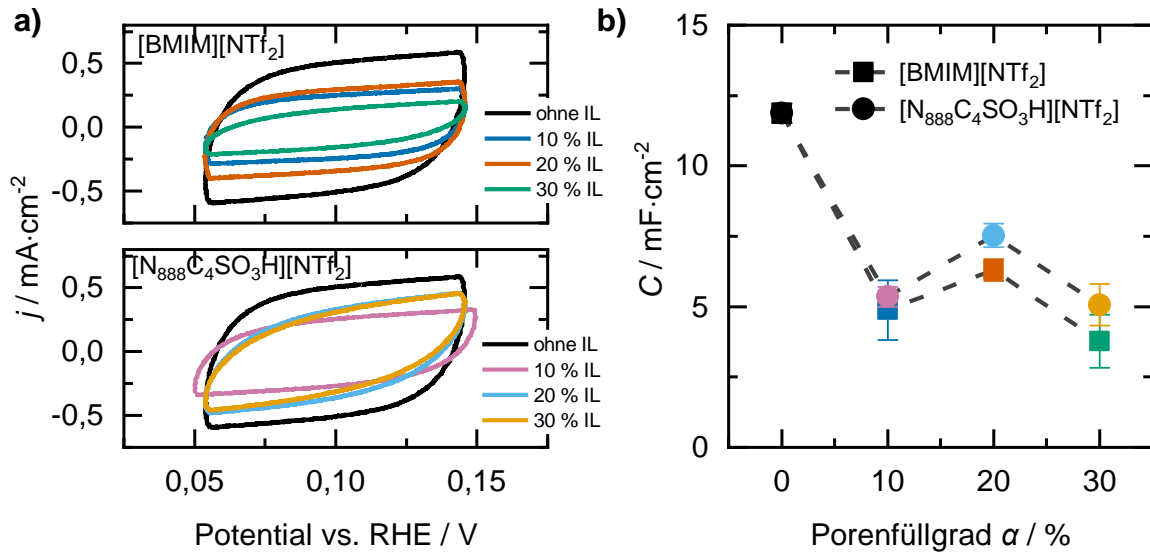


Abbildung 6-8: a) Cyclovoltammogramme in N₂-gesättigter 0,5 M H₂SO₄-Lösung bei einer Scanrate von 40 mV·s⁻¹ von mit [BMIM][NTf₂] (oben) und mit [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] (unten) modifiziertem MoS₂/C mit dem jeweils angegebenen Porenfüllgrad; b) aus bei unterschiedlichen Scanraten gemessenen CVs berechnete Doppelschichtkapazitäten.

Zur Charakterisierung der elektrokatalytischen HER-Aktivität wurden die Katalysatoren mittels Linear-Sweep-Voltammetrie untersucht. Exemplarische Ergebnisse sind in Abbildung 6-9 a) dargestellt. Im Vergleich zum unbehandelten Ausgangsmaterial verschiebt sich nach der IL-Modifikation der Beginn der Reaktion in Richtung negativer Potentiale, was einer Verringerung der HER-Aktivität entspricht. Zum quantitativen Vergleich wurde das Potential bestimmt, das zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA·cm⁻² angelegt werden muss. Die Ergebnisse in Abhängigkeit des Porenfüllgrades sind in Abbildung 6-9 b) zusammengefasst. Die höchste HER-Aktivität erreicht der unbehandelte Katalysator mit einem Onset-Potential von -206 mV. Im Falle von [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] nimmt die Aktivität mit steigendem Porenfüllgrad kontinuierlich ab. Beim höchsten verwendeten Porenfüllgrad von 30 % beträgt das Onset-Potential -229 mV. Auch bei [BMIM][NTf₂] liegen alle gemessenen Onset-Potentiale unterhalb des Wertes des Ausgangsmaterials. Der niedrigste Wert wird wiederum bei einem Porenfüllgrad von 30 % mit -225 mV erreicht. Somit unterscheidet sich der Einfluss der IL-Modifikation von MoS₂/C stark von Pt/C. Während die HER-Aktivität des edelmetallhaltigen Katalysators durch die ILs gesteigert werden konnte, hemmt die gleiche Modifikation die edelmetallfreie Variante. Eine mögliche Erklärung dieser Feststellung könnte in den Beobachtungen zu den textuellen Eigenschaften in Kapitel 6.3.1 sein. Die Blockierung des Porensystems durch die IL-Modifikation könnte mit einer reduzierten Zugänglichkeit der aktiven Zentren für elektrochemische Reaktionen einhergehen.

Eine andere Erklärung liegt in der deutlich geringeren HER-Aktivität der edelmetallfreien Katalysatoren im Vergleich zu Pt/C. Die beobachtete Aktivitätssteigerung für den edelmetallhaltigen Katalysatoren könnte auf erleichterten Stofftransport und somit lediglich eine scheinbare Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sein [6], während bei MoS₂/C tatsächliche Einflüsse auf die Kinetik bestimmt werden.

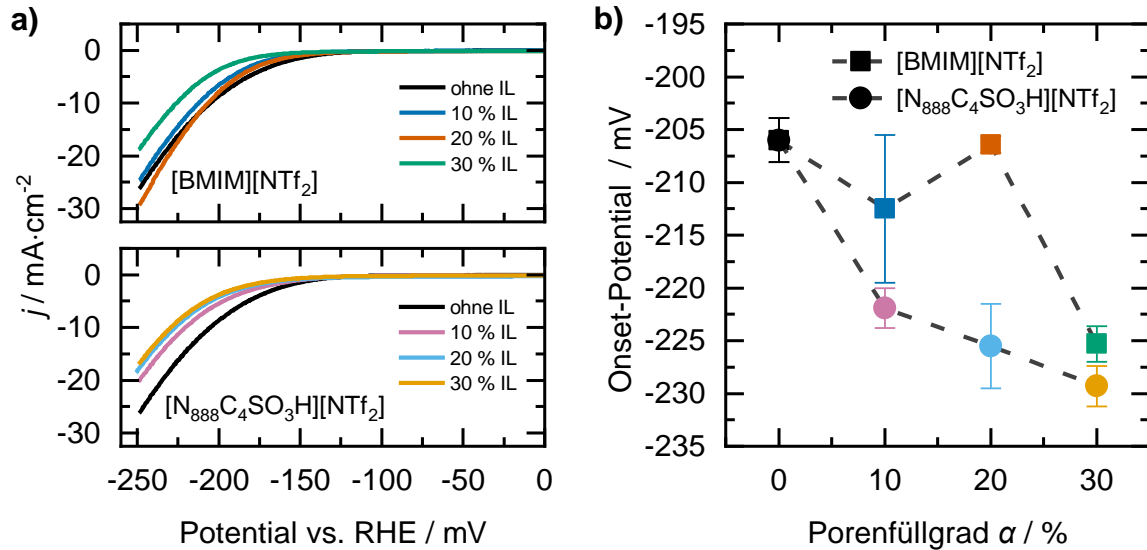


Abbildung 6-9: HER-Polarisationskurven in N₂-gesättigter 0,5 M H₂SO₄-Lösung bei einer Scanrate von 5 mV·s⁻¹ und 2000 rpm von mit [BMMIM][NTf₂] (oben) und mit [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] (unten) modifiziertem MoS₂/C mit dem jeweils angegebenen Porenfüllgrad; b) aus den Polarisationsskizzen ermitteltes Onset-Potential zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA·cm⁻².

Für den zweiten edelmetallfreien HER-Katalysator Mo₂C/C wurden ebenfalls CVs bei verschiedenen Scanraten gemessen und daraus die Kapazität bestimmt. Beispielhafte CVs und die resultierenden Kapazitäten sind in Abbildung 6-10 gezeigt. In diesem Fall haben die beiden verwendeten ILs einen unterschiedlichen Einfluss auf die gemessenen CVs. Im Falle von [BMIM][NTf₂] nehmen die gemessenen Stromdichten bei den höheren Porenfüllgraden leicht zu, während die Zugabe von [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] den gegenteiligen Effekt hat. Bei der Betrachtung der berechneten Kapazität des unbehandelten Katalysators fällt zunächst auf, dass diese mit 1,32 mF·cm⁻² um eine Größenordnung geringer ausfällt als die von MoS₂/C. Durch die Zugabe von [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] sinkt die beobachtete Kapazität kontinuierlich bis auf den kleinsten Wert von 1,01 mF·cm⁻² bei 30 % Porenfüllgrad ab. Bei [BMIM][NTf₂] hingegen ändert sich die Kapazität bei geringer IL-Zugabe kaum und steigt dann mit zunehmender IL-Beladung etwas an. Die höchste Kapazität bei 30 % Porenfüllgrad liegt dann mit 1,47 mF·cm⁻² um 13,6 % über dem Ausgangswert.

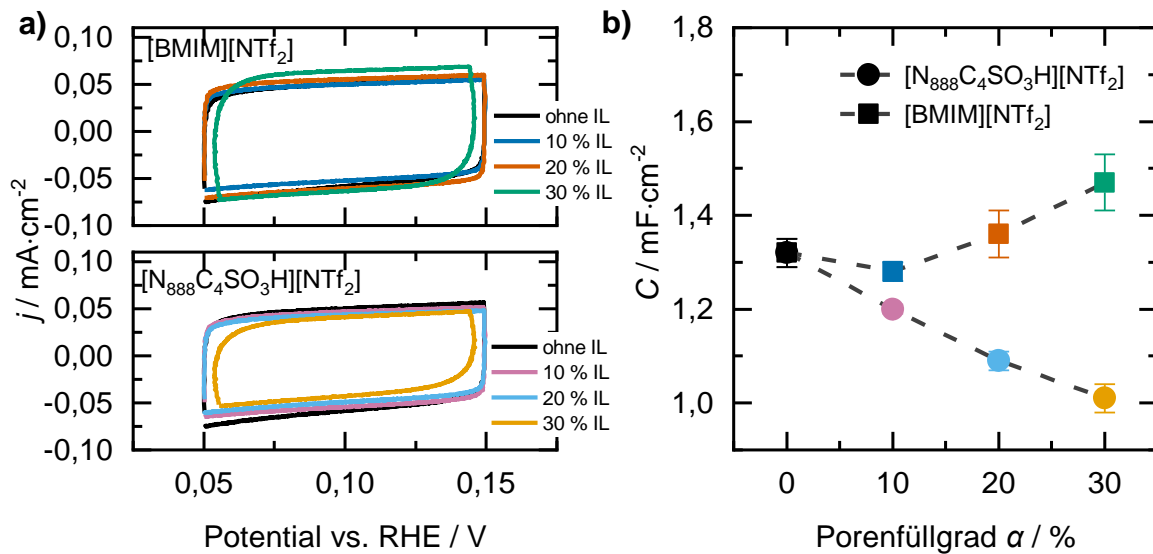


Abbildung 6-10: a) Cyclovoltammogramme in N_2 -gesättigter $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einer Scanrate von $40\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von mit $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ (oben) und mit $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ (unten) modifiziertem $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ mit dem jeweils angegebenen Porenfüllgrad; b) aus bei unterschiedlichen Scanraten gemessenen CVs berechnete Doppelschichtkapazitäten.

Die Ergebnisse der Linear-Sweep-Voltammetrie zur Charakterisierung der HER-Aktivität und die daraus bestimmten Onset-Potentiale zum Erreichen einer Stromdichte von $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind in Abbildung 6-11 dargestellt. Ähnlich zu MoS_2/C führt auch bei $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ die IL-Modifikation zur Verschiebung der HER-Kurven in Richtung negativer Potentiale, was einer Abnahme der elektrokatalytischen Aktivität entspricht. Aus der Betrachtung der Onset-Potentiale folgt, dass die Reduzierung der HER-Aktivität bei einem Porenfüllgrad von 10 % besonders stark ausgeprägt ist. Ausgehend von einem Potential von -278 mV sinkt es auf -364 mV ($[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$) bzw. -368 mV ($[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$) ab. Eine weitere IL-Zugabe führt zu einer Erhöhung der HER-Aktivität, die allerdings immer unterhalb des Ausgangsniveaus liegt. Somit kann die HER-Aktivität mit Hilfe der IL-Modifikation auch für MoS_2/C angepasst werden. Am Beispiel von zwei edelmetallfreien Katalysatoren konnte folglich gezeigt werden, dass das SCILL-Konzept auch für diese Systeme angewendet werden kann.

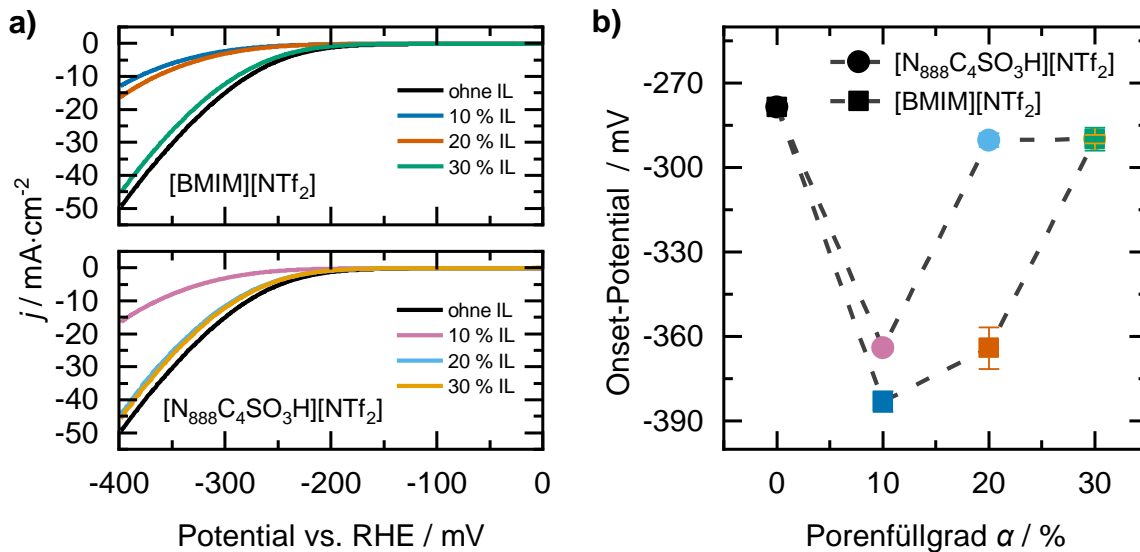


Abbildung 6-11: HER-Polarisationskurven in N_2 -gesättigter 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei einer Scanrate von $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und 2000 rpm von mit [BMMIM][NTf₂] (oben) und mit [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] (unten) modifiziertem Mo₂C/C mit dem jeweils angegebenen Porenfüllgrad; b) aus den Polarisationskurven ermitteltes Onset-Potential zum Erreichen einer Stromdichte von $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Für beide untersuchten Katalysatorsysteme wurden jeweils die Kapazität als indirektes Maß für die aktive Oberfläche sowie die Onset-Potentiale als Maß für die elektrokatalytische HER-Aktivität bestimmt. Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Kapazität in diesem Fall ähnlich gut zur Beschreibung der aktiven Oberfläche und somit zur Vorhersage der katalytischen Aktivität geeignet ist wie im Fall von Fe-N-C(±S) (vgl. Kapitel 5.4.2). Dazu ist in Abbildung 6-12 das Onset-Potential als Funktion der ermittelten Kapazität aufgetragen. Daraus lassen sich zwei Beobachtungen ableiten. Wird ein Katalysator mit seinen jeweiligen IL-modifizierten Varianten verglichen, so korreliert die beobachtete HER-Aktivität nicht mit der ermittelten Kapazität. So geht eine Erhöhung der Aktivität nicht zwangsläufig mit einer Erhöhung der Kapazität einher. Dies trifft sowohl für MoS₂/C als auch für Mo₂C/C zu. Beim Vergleich der beiden Katalysatorsysteme fällt auf, dass Mo₂C/C sowohl niedrigere Kapazitäten als auch geringere Aktivitäten im Vergleich zu MoS₂/C aufweist. Somit scheint die Kapazität in diesem Fall nur ein sehr grober Anhaltspunkt für die resultierende Aktivität zu sein. Große Unterschiede wie die zwischen MoS₂/C und Mo₂C/C können anhand der Kapazität abgebildet werden. Graduelle Veränderungen, wie die im Rahmen der IL-Modifikation beobachteten, können hingegen im Fall der edelmetallfreien HER-Katalysatoren nicht gefunden werden. Somit unterschieden sich diese Systeme von Fe-N-C(±S), bei denen die Kapazität eine gute Korrelation zur beobachteten ORR-Aktivität lieferte.

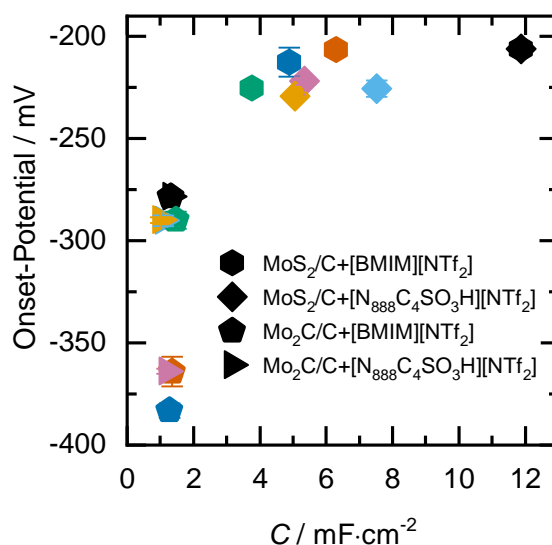


Abbildung 6-12: Onset-Potential zum Erreichen einer Stromdichte von $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ als Funktion der Kapazität von MoS_2/C und $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ jeweils mit und ohne Modifikation mit den ILs $[\text{BMMIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$. Die Daten sind den übrigen Abbildungen in Kapitel 6.3.2 entnommen.

6.4 Zusammenfassung

Bei der Suche nach geeigneten ILs zur Modifikation der HER-Aktivität von Pt/C wurden Untersuchungen im sauren (H_2SO_4) und alkalischen Medium (KOH) durchgeführt. Im Alkalischen führte die Zugabe von ILs zu einer deutlichen Reduzierung der HER-Aktivität. Dies wurde auf den hydrophoben Charakter der ILs zurückgeführt, welcher die Verfügbarkeit von notwendigen Wassermolekülen für die HER im alkalischen Elektrolyten verringert. Im sauren Elektrolyten zeigten sich für viele untersuchte ILs kaum Unterschiede zum unbehandelten Katalysator. Bei Untersuchungen der Löslichkeit der ILs im verwendeten Elektrolyten zeigte sich oft eine zu hohe Löslichkeit. Dies unterstreicht die besondere Bedeutung einer ausreichenden Hydrophobizität der ILs für die Anwendungen in SCILL-Systemen. Bei einigen ILs konnte die HER-Aktivität von Pt/C gesteigert werden. Am deutlichsten fiel der Anstieg bei $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ mit einem Anstieg der beobachteten Stromdichte von fast 50 % aus. Dieser Anstieg kann möglicherweise auf einen erleichterten Protonen- oder Wasserstofftransport zurückgeführt werden.

Mit der am stärksten wirksamen IL $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ und der entsprechenden phosphorhaltigen Variante $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ wurden Untersuchungen zum Einfluss des Porenfüllgrades durchgeführt. Dabei ergaben sich für beide ILs sehr ähnliche Ergebnisse, sodass die Wahl des Zentralatoms in diesen Systemen keinen ausgeprägten Einfluss zu haben scheint. Mit steigendem Porenfüllgrad wurde eine zunehmende Abnahme der EAS beobachtet, die auch mit einem Verlust an elektrokatalytischer HER-Aktivität einherging. Somit wurde der große Einfluss

des Porenfüllgrades, der bereits bei anderen ILs beobachtet wurde, auch für diese Systeme bestätigt.

Schließlich wurde das SCILL-Konzept auf die beiden edelmetallfreien Katalysatoren MoS_2/C und $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ übertragen. Die textuellen und strukturellen Eigenschaften der synthetisierten Materialien wurden mittels Stickstoffsorption, XPS, XRD, Elementaranalyse und ICP-MS analysiert. Die Modifikation mit den ILs $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ führte zu einer deutlichen Veränderung der textuellen Eigenschaften. So wurden das Mikroporenvolumen fast vollständig blockiert und das Mesoporenvolumen gleichmäßig im untersuchten Porengrößenbereich reduziert. Bei der Untersuchung der HER-Aktivität zeigte sich, dass die IL-Modifikation zu einer deutlichen Reduzierung führte. Somit kann das SCILL-Konzept auch auf edelmetallfreie Katalysatoren angewendet werden, um die HER-Aktivität zu beeinflussen. Dies kann insbesondere für Elektrokatalysatoren relevant sein, bei denen die HER als unerwünschte Nebenreaktion auftritt (z.B. CO_2 -Reduktion, Ammoniaksynthese).

7 Zusammenfassung

Hintergrund und Ausgangslage der Arbeit

Der kontinuierlich steigende globale Energiebedarf sowie der durch den Einsatz fossiler Brennstoffe bedingte Klimawandel motivieren die Entwicklung alternativer Energiekonzepte. Diese müssen in Zukunft eine Leistung im Terawatt-Maßstab bereitstellen können, um sowohl ökonomische als auch ökologische Bedingungen zu erfüllen.

Unter diesen Rahmenbedingungen nimmt der Einsatz elektrochemischer Reaktionen eine Schlüsselrolle in der Entwicklung von Energieversorgungskonzepten ein. Mit Hilfe dieser Verfahren kann diskontinuierlich anfallende elektrische Energie in chemischen Verbindungen gespeichert werden und die produzierten Treibstoffe können bei Bedarf wieder zur Bereitstellung von elektrischer Energie umgesetzt werden. Um diese Prozesse effizient realisieren zu können, sind aktive, selektive sowie stabile Elektrokatalysatoren unabdingbar. In den letzten Jahren konnten durch verschiedene Strategien wie Optimierung der Partikelgrößen, Einsatz von Legierungen und edelmetallfreien Verbindungen sowie den Einsatz theoretischer Modelle Fortschritte bei der Entwicklung von Elektrokatalysatoren erzielt werden.

Die elektrolytische Spaltung von Wasser sowie die Umsetzung der Spaltprodukte Wasserstoff und Sauerstoff sind Grundreaktionen zur Realisierung einer möglichen Energieversorgung ohne fossile Rohstoffe. In wässrigen Elektrolyten gehören sie zu den bestuntersuchten chemischen Reaktionen. Durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (engl. *Ionic Liquid*, IL) als Reaktionsmedium ergibt sich häufig ein anderes Reaktionsverhalten. Neben dem Einsatz als Elektrolytlösung können ILs auch zur Modifikation von porösen Elektrokatalysatoren nach dem SCILL-Konzept (engl. Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer) eingesetzt werden.

Zu Beginn dieser Arbeit war aus ersten Untersuchungen mit kommerziellen Pt/C-Katalysatoren bekannt, dass die Anwendung des SCILL-Konzeptes genutzt werden kann, um Stabilität und Aktivität bei der Katalyse der ORR zu erhöhen. Ferner war bekannt, dass die IL-Beladung einen starken Einfluss auf das elektrokatalytische Verhalten hat. Durch erste Variationen der eingesetzten ILs konnte gezeigt werden, dass dieses Konzept erfolgreich mit unterschiedlichen ILs durchgeführt werden kann und deren strukturelle Vielfalt zur Optimierung genutzt werden kann.

Umfang der Arbeit

In dieser Arbeit wurde die Anwendung des SCILL-Konzeptes auf elektrochemische Grundreaktion von Wasser und seinen Bestandteilen Sauerstoff und Wasserstoff untersucht. Dazu wurden SCILL-Katalysatoren hergestellt, bezüglich ihrer textuellen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert und ihre elektrokatalytischen Eigenschaften in Halbzellenmessungen untersucht. Basierend auf dem Kenntnisstand zu Beginn der Arbeit ergaben sich drei wesentliche Forschungsfragen:

1. *Kann ein grundsätzliches Verständnis über den Zusammenhang von IL-Struktur und elektrokatalytischer Aktivität der SCILL-Katalysatoren gewonnen werden?*

Ausgehend von einer IL-Variation wurden geeignete ILs zur Modifikation von Pt/C identifiziert. Der Vergleich der elektrokatalytischen Eigenschaften imidazolbasierter ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen und die Gegenüberstellung quaternärer phosphonium- und ammoniumbasierter ILs in Pt/C-SCILL-Katalysatoren für die ORR dienten als Modellsysteme zur Ableitung von Struktur-Wirkbeziehungen.

2. *Lassen sich die bei edelmetallhaltigen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion gewonnenen Ergebnisse der Anwendung des SCILL-Konzeptes auf edelmetallfreie Varianten übertragen?*

Als edelmetallfreier ORR-Katalysator wurde Fe-N-C (eisenhaltige Katalysatoren auf stickstoffdotiertem Kohlenstoff) mit und ohne Zugabe von Schwefel mit der IL [BMMIM][NTf₂] bei unterschiedlichen Porenfüllgraden modifiziert. Neben elektrochemischen Untersuchungen bei Raumtemperatur erfolgte eine Variation der Elektrolyttemperatur zur Untersuchung bei technisch relevanten Betriebstemperaturen.

3. *Lässt sich das SCILL-Konzept neben der Sauerstoffreduktion auch für andere elektrochemische Grundreaktionen anwenden?*

Diese Frage wurde am Beispiel der HER untersucht. Analog zu den Analysen der ORR diente auch in diesem Fall eine IL-Variation für Pt/C-SCILL-Systeme als Ausgangspunkt. Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der IL-Beladung für quaternäre phosphonium- und ammoniumbasierte ILs schlossen sich an. Zuletzt erfolgte eine Übertragung auf edelmetallfreie HER-Katalysatoren.

Wesentliche Ergebnisse

Zusammenhang zwischen IL-Struktur und Aktivität des SCILL-Systems

Beim Screening von Pt/C-SCILL-Systemen mit verschiedenen ILs zeigte sich zunächst die besondere Bedeutung einer ausreichenden Hydrophobizität der IL für diese Anwendung. Die besten Ergebnisse wurden mit der imidazolbasierten IL [BMIM][NTf₂] erzielt. Beim Einsatz imidazolbasierter ILs mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge zeigte sich, dass eine Erhöhung der Seitenkettenlänge zu einer Abnahme der aktiven Oberfläche und gleichzeitig zu einer verminderten Bedeckung der Platinoberfläche durch unreaktive sauerstoffhaltige Spezies führt. Aufgrund dieser gegenläufigen Effekte erreichte die IL [BMIM][NTf₂] mit einer mittleren Kettenlänge die stärkste Steigerung der spezifischen Aktivität bezüglich der ORR bei 0,9 V von ursprünglich 0,34 mA·cm⁻²_{Pt} auf 1,07 mA·cm⁻²_{Pt}. Möglicherweise erfolgte bei längeren Alkylketten durch die Selbstorganisation zu lipid- oder mizellenartigen Strukturen eine Abschirmung der aktiven Zentren.

Im Gegensatz zu imidazolbasierten ILs führt der Einsatz von [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] und [P₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] schon bei geringen Porenfüllgraden zu einer deutlichen Abnahme der EAS, während die Blockierung der Oberfläche durch unreaktive Spezies nur geringfügig reduziert werden kann. Dieser Effekt könnte wiederum durch die Selbstorganisation der langen Octylketten verursacht werden. Die ORR-Aktivität nimmt mit Ausnahme von sehr geringen IL-Beladungen mit steigendem Porenfüllgrad kontinuierlich ab. Die Wahl des Zentralatoms schien bei den untersuchten Systemen kaum einen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden SCILL-Systeme zu haben.

Übertragung auf edelmetallfreie ORR-Katalysatoren

Die Untersuchung der Fe-N-C-SCILL-Systeme mit hochauflösenden Argon-Sorptionsmessungen ergab, dass sich die IL [BMMIM][NTf₂] bevorzugt in den Mikroporen des Katalysators und somit an den aktiven Zentren abscheidet. Durch die Modifikation veränderte sich die Kapazität der Katalysatoren. Diese Änderung korrelierte auch in etwa mit der elektrokatalytischen ORR-Aktivität. Die deutlichste Aktivitätssteigerung konnte bei Fe-N-C(-S) bei einem Porenfüllgrad von 20 % erzielt werden. Dabei ergab sich bei 0,8 V eine Aktivität von 7,6 mA·cm⁻², die um den Faktor 3,6 größer war als die Ausgangsaktivität und in etwa der durch Schwefelzugabe erreichten Steigerung entsprach. Untersuchungen zum Einfluss der Elektrolyttemperatur mit neuen Batches von Fe-N-C(±S) wurden bei einem Porenfüllgrad von 20 % durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf den aktivitätssteigernden Effekt hat. Dies könnte

möglicherweise auf den Anstieg von Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusionskoeffizient in der IL mit steigender Temperatur zurückgeführt werden. Diese Ergebnisse zeigten, dass Untersuchungen bei Raumtemperatur nur ein erster Schritt bei der Analyse von Katalysatoren für den technischen Einsatz sein können und durch entsprechende Temperaturvariationen ergänzt werden sollten.

Anwendung auf HER-Katalysatoren

Das IL-Screening für Pt/C-SCILL-Systeme ergab je nach Elektrolytlösung unterschiedliche Ergebnisse. Im Alkalischen führte die Zugabe von ILs zu einer deutlichen Reduzierung der HER-Aktivität von bis zu 56,3 %. Da Wasser im Alkalischen als HER-Edukt fungiert, basiert dies möglicherweise auf der Hydrophobizität der eingesetzten ILs. Im Säuren zeigten viele ILs einen geringen Einfluss, was auf eine zu hohe Löslichkeit im Elektrolyten zurückgeführt wurde. Bei einigen ILs konnte die HER-Aktivität von Pt/C jedoch gesteigert werden. Am deutlichsten fiel die Veränderung bei $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ mit einem Anstieg der beobachteten Stromdichte von fast 50 % aus, was möglicherweise auf einen erleichterten Protonen- oder Wasserstofftransport zurückgeführt werden könnte.

Mit der IL $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ und der entsprechenden phosphorhaltigen Variante $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ wurden Untersuchungen zum Einfluss des Porenfüllgrades durchgeführt. Dabei ergaben sich für beide ILs sehr ähnliche Ergebnisse, sodass die Wahl des Zentralatoms in diesen Systemen keinen ausgeprägten Einfluss zu haben scheint. Mit steigendem Porenfüllgrad wurde eine verstärkte Abnahme der EAS beobachtet, die auch mit einem Verlust an elektrokatalytischer HER-Aktivität einherging. Dies deckte sich mit Untersuchungen an anderen ILs und den entsprechenden Ergebnissen für die ORR.

Bei den beiden edelmetallfreien Katalysatoren MoS_2/C und $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ führte die IL-Zugabe zu einer fast vollständigen Blockierung des Mikroporenvolumens und einer Reduzierung des Mesoporenvolumens. Ferner wurde durch die IL die HER-Aktivität reduziert. Somit kann das SCILL-Konzept auch auf edelmetallfreie Katalysatoren angewendet werden, um die HER-Aktivität zu beeinflussen.

8 Abstract

Background and initial state of knowledge

The increasing global energy demand and the climate change resulting from the consumption of fossil fuels motivate the development of alternative energy concepts. In order to meet both economic and ecological requirements, these systems will have to provide power on a terawatt scale.

Under these circumstances the use of electrochemical reactions will play a key role in the development of energy supply concepts. With the help of these processes discontinuously produced electrical energy can be stored in chemical compounds and the resulting fuels can be converted on demand in order to provide electrical energy again. An efficient realization of these systems heavily depends on the availability of active, selective and stable electrocatalysts. During the last decades multiple achievements in the development of electrocatalysts have been realized through different strategies, e.g. the optimization of particle sizes, application of alloys and metal-free compounds and theoretical models.

Both the electrolytic water splitting and the conversion of the resulting products hydrogen and oxygen represent fundamental reactions for the realization of an energy supply that does not rely on fossil fuels. They are among the best investigated chemical reactions in aqueous electrolytes. By the usage of Ionic Liquids (IL) as reaction media the observed reaction behavior can often be altered. Apart from the application as electrolyte solutions ILs can also be used in order to modify porous electrocatalysts according to the SCILL-concept (Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer).

At the beginning of this work first investigations with commercially available Pt/C-catalysts had shown that the SCILL-concept can be successfully applied in order to increase both stability and activity in the catalysis of the ORR. Furthermore, it was known that the chosen IL loading had a crucial influence on the observed electrocatalytic behavior. First variations of the used ILs could show that this approach can be implemented with different ILs and therefore the structural variability of these chemical compounds can be used in order to obtain optimized systems.

Scope of this work

In this thesis the application of the SCILL concept on fundamental electrochemical reactions of water and its components oxygen and hydrogen was investigated. For this purpose, SCILL catalysts were prepared, their textural and structural properties were determined and their electrocatalytic behavior was investigated in half cell measurements. Based on the state of knowledge at the beginning of this work, three main research issues resulted:

1. *Is it possible to gain a fundamental understanding of the relationship between IL structure and electrocatalytic activity of SCILL catalysts?*

Suited ILs for the modification of Pt/C were identified through an IL variation. The comparison of electrocatalytic properties observed for imidazolium based ILs with different alkyl chain lengths and the contrasting juxtaposition of quaternary phosphonium and ammonium based ILs in Pt/C-SCILL catalysts for the ORR served as model systems for the derivation of structure-effect relationships.

2. *Can insights obtained for noble metal based SCILL catalysts for oxygen reduction be transferred to noble metal free systems?*

Fe-N-C (iron containing catalysts supported on nitrogen-doped carbon) with and without the addition of sulfur were chosen as noble metal free ORR catalysts and modified with the IL [BMMIM][NTf₂] at different pore filling degrees. Electrochemical investigations at room temperature were complemented with a variation of electrolyte temperatures in order to cover technically relevant operating temperatures.

3. *Is the SCILL concept applicable to fundamental electrochemical reactions other than the oxygen reduction reaction?*

This issue was exemplarily investigated for the HER. Similar to the procedure for the ORR also for this reaction an IL variation in Pt/C-SCILL systems provided a basis, followed by more detailed investigations on the influence of IL loading with quaternary phosphonium and ammonium based ILs. Finally, the approach was transferred to noble metal free HER catalysts.

Essential results

Relationship between IL structure and activity of SCILL systems

The results of screening Pt/C-SCILL systems with different ILs demonstrated for one thing the particular importance of sufficient hydrophobicity of ILs chosen for this application. Best results were obtained with the imidazolium-based IL [BMIM][NTf₂]. Comparing imidazolium based ILs with different alkyl chain lengths showed that increasing the side chain length resulted in a decreasing active surface area and simultaneously reduced coverage with unreactive oxygenated species. Because of these contrasting effects the IL [BMIM][NTf₂] with an average chain length achieved the most pronounced increase of specific activity regarding ORR at 0.9 V from initially 0.34 mA·cm⁻²_{Pt} to 1.07 mA·cm⁻²_{Pt}. Possibly the self-organization of longer alkyl chains to micelle- or lipid-like structures caused an blocking of active sites.

Even when used with low pore filling degrees and in contrast to imidazolium based ILs, the application of [N₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] and [P₈₈₈C₄SO₃H][NTf₂] lead to a severe decrease of EAS, while the blocking of surface sites by unreactive species could only slightly be reduced. This effect could in turn be caused by self-organization of the long octyl chains. ORR activity dropped continuously with increasing pore filling degree with the exception of very low pore filling degrees. Varying the central atom seemed to have almost no influence on the properties of the resulting SCILL systems.

Transfer to noble metal free ORR catalysts

High resolution argon sorption measurements on Fe-N-C-SCILL systems showed that the IL [BMMIM][NTf₂] is preferably deposited in the micropores of the catalyst and therefore in vicinity of the active sites. The capacitance of the catalysts was altered through IL modification. The observed changes correlated roughly with the electrocatalytic ORR activity. The most pronounced activity enhancement was achieved for Fe-N-C(-S) with a pore filling degree of 20%. At 0.8 V an activity of 7,6 mA·cm⁻² was measured, which meant an increase by a factor of 3.6 referring to the unmodified catalyst and thus approximately equaled the enhancement achieved by sulfur addition.

Different batches of Fe-N-C(±S) were modified with a pore filling degree of 20% and tested at different electrolyte temperatures. Temperature showed a very pronounced influence on the activity enhancing effect. This could be possibly related to the increase of oxygen solubility and oxygen diffusion coefficient within the IL at elevated temperatures. These results emphasize that room temperature investigations can only be a first step in the investigation of catalysts for technological applications that have to be complemented with temperature variations.

Application to HER catalysts

IL screening of Pt/C-SCILL systems led to different results depending on the used electrolyte solution. In alkaline media IL modification led to a considerable decrease of HER activity up to 56.3%. Since water serves as a reactant for HER in alkaline electrolytes, this effect could be linked to the hydrophobicity of the used ILs. In acidic media many ILs had little influence on the observed behavior, which was attributed to a high solubility of the IL in the electrolyte and possibly resulting wash out of the IL. Still, some ILs boosted the HER activity of Pt/C. For $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ the increase was most significant with a rise of the observed current density by almost 50%. This could be explained by a facilitated proton and hydrogen transport in the IL.

Both $[\text{N}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ and its corresponding phosphorus-containing variant $[\text{P}_{888}\text{C}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{NTf}_2]$ were used in order to investigate the influence of pore filling degrees. Both ILs led to similar results, indicating that varying the central atom has no pronounced effect on these systems. With increasing pore filling degree, a decrease of EAS was observed, coupled with a decline of electrocatalytic HER activity. These results were in line with experiments on other ILs and the corresponding results for the ORR.

For both investigated noble metal free catalysts (MoS_2/C und $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$), IL addition led to an almost complete blocking of the micropore volume and a reduction of mesopore volume. Moreover, HER activity was reduced by IL modification. Consequently, the SCILL concept can also be applied to noble metal free catalysts in order to affect their HER activity.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science*, 355 (2017) eaad4998.
- [2] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 (2016) 850-866.
- [3] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 631-675.
- [4] T.R. Cook, D.K. Dogutan, S.Y. Reece, Y. Surendranath, T.S. Teets, D.G. Nocera, Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6474-6502.
- [5] H. Jin, C. Guo, X. Liu, J. Liu, A. Vasileff, Y. Jiao, Y. Zheng, S.-Z. Qiao, Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis, *Chemical Reviews*, 118 (2018) 6337-6408.
- [6] V.R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P.P. Lopes, N.M. Markovic, Energy and fuels from electrochemical interfaces, *Nature Materials*, 16 (2016) 57-69.
- [7] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 3594-3657.
- [8] C. Zhu, H. Li, S. Fu, D. Du, Y. Lin, Highly efficient nonprecious metal catalysts towards oxygen reduction reaction based on three-dimensional porous carbon nanostructures, *Chemical Society Reviews*, 45 (2016) 517-531.
- [9] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic, J.K. Nørskov, A.T. Bell, Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 13521-13530.
- [10] Y. Li, J. Wang, X. Tian, L. Ma, C. Dai, C. Yang, Z. Zhou, Carbon doped molybdenum disulfide nanosheets stabilized on graphene for the hydrogen evolution reaction with high electrocatalytic ability, *Nanoscale*, 8 (2016) 1676-1683.
- [11] J.D. Benck, T.R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, T.F. Jaramillo, Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3957-3971.
- [12] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Scientific Reports*, 5 (2015) 13801.
- [13] X. Li, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 11973-12000.
- [14] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 5148-5180.

-
- [15] Q. Lu, G.S. Hutchings, W. Yu, Y. Zhou, R.V. Forest, R. Tao, J. Rosen, B.T. Yonemoto, Z. Cao, H. Zheng, J.Q. Xiao, F. Jiao, J.G. Chen, Highly porous non-precious bimetallic electrocatalysts for efficient hydrogen evolution, *Nature Communications*, 6 (2015) 6567.
- [16] W. Sheng, M. Myint, J.G. Chen, Y. Yan, Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 1509-1512.
- [17] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J.G. Chen, Y. Yan, Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy, *Nature Communications*, 6 (2015) 5848.
- [18] Y. Zheng, Y. Jiao, A. Vasileff, S.-Z. Qiao, The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 7568-7579.
- [19] Y. Huang, Q. Gong, X. Song, K. Feng, K. Nie, F. Zhao, Y. Wang, M. Zeng, J. Zhong, Y. Li, Mo₂C Nanoparticles Dispersed on Hierarchical Carbon Microflowers for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Nano*, 10 (2016) 11337-11343.
- [20] G. Li, D. Zhang, Q. Qiao, Y. Yu, D. Peterson, A. Zafar, R. Kumar, S. Curtarolo, F. Hunte, S. Shannon, Y. Zhu, W. Yang, L. Cao, All the Catalytic Active Sites of MoS₂ for Hydrogen Evolution, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 16632-16638.
- [21] C. Tsai, K. Chan, J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides, *Surface Science*, 640 (2015) 133-140.
- [22] H. Ang, H. Wang, B. Li, Y. Zong, X. Wang, Q. Yan, 3D Hierarchical Porous Mo₂C for Efficient Hydrogen Evolution, *Small*, 12 (2016) 2859-2865.
- [23] J.R. McKone, B.F. Sadler, C.A. Werlang, N.S. Lewis, H.B. Gray, Ni-Mo Nanopowders for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 166-169.
- [24] Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, X. Wei, A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5194-5201.
- [25] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012).
- [26] A.A. Peterson, J.K. Nørskov, Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 251-258.
- [27] C.J. van der Ham, M.T. Koper, D.G. Hetterscheid, Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer, *Chem Soc Rev*, 43 (2014) 5183-5191.
- [28] S. Licht, B. Cui, B. Wang, F.-F. Li, J. Lau, S. Liu, Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe₂O₃, *Science*, 345 (2014) 637-640.

-
- [29] S. Park, Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 9331-9344.
- [30] W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: Acid vs alkaline electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010) B1529-B1536.
- [31] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, The Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Electrochem. Soc. Interface*, 13 (2004) 17-45.
- [32] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 2168-2201.
- [33] D. Banham, S. Ye, K. Pei, J.I. Ozaki, T. Kishimoto, Y. Imashiro, A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 285 (2015) 334-348.
- [34] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17886-17892.
- [35] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, 2008, pp. 89-134.
- [36] V. Viswanathan, H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, Universality in Oxygen Reduction Electrocatalysis on Metal Surfaces, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1654-1660.
- [37] M.T.M. Koper, Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660 (2011) 254-260.
- [38] M. Liu, Z. Zhao, X. Duan, Y. Huang, Nanoscale Structure Design for High-Performance Pt-Based ORR Catalysts, *Adv Mater*, 31 (2019) e1802234.
- [39] V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability, *Science*, 315 (2007) 493-497.
- [40] W. Wang, B. Lei, S. Guo, Engineering Multimetallic Nanocrystals for Highly Efficient Oxygen Reduction Catalysts, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016).
- [41] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells, *Science Advances*, 1 (2015).
- [42] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Applied Catalysis A: General*, 373 (2010) 1-56.
- [43] M. Opallo, A. Lesniewski, A review on electrodes modified with ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656 (2011) 2-16.
- [44] S.P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder, Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 2979-2986.

-
- [45] Y. Meng, L. Aldous, S.R. Belding, R.G. Compton, The hydrogen evolution reaction in a room temperature ionic liquid: mechanism and electrocatalyst trends, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 5222-5228.
- [46] Y. Meng, L. Aldous, R.G. Compton, Electrochemistry of Hydrogen in the Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Dissolved Hydrogen "Lubricates" Diffusional Transport, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14334-14340.
- [47] C.L. Bentley, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Zhang, Mass Transport Studies and Hydrogen Evolution at a Platinum Electrode Using Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as the Proton Source in Ionic Liquids and Conventional Solvents, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 29663-29673.
- [48] L. Aldous, A. Khan, M.M. Hossain, C. Zhao, Electrocatalysis in Ionic Liquids, in: *Catalysis in Ionic Liquids: From Catalyst Synthesis to Application*, The Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 433-473.
- [49] Y. Meng, L. Aldous, S.R. Belding, R.G. Compton, The formal potentials and electrode kinetics of the proton/hydrogen couple in various room temperature ionic liquids, *Chemical Communications*, 48 (2012) 5572-5574.
- [50] Y. Tang, L. Lin, A. Kumar, M. Guo, M. Sevilla, X. Zeng, Hydrogen Electrooxidation in Ionic Liquids Catalyzed by the NTf₂ Radical, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 5161-5167.
- [51] L. Amaral, D.S.P. Cardoso, B. Šljukić, D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, Room temperature ionic liquids as electrolyte additives for the HER in alkaline media, *Journal of the Electrochemical Society*, 164 (2017) F427-F432.
- [52] R.F. de Souza, G. Loget, J.C. Padilha, E.M.A. Martini, M.O. de Souza, Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1673-1675.
- [53] J.C. Padilha, E.M.A. Martini, C. Brum, M.O. de Souza, R.F. de Souza, Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 482-485.
- [54] J.T. Feaster, A.L. Jongerius, X. Liu, M. Urushihara, S.A. Nitopi, C. Hahn, K. Chan, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Understanding the Influence of [EMIM]Cl on the Suppression of the Hydrogen Evolution Reaction on Transition Metal Electrodes, *Langmuir*, 33 (2017) 9464-9471.
- [55] B.A. Rosen, J.L. Haan, P. Mukherjee, B. Braunschweig, W. Zhu, A. Salehi-Khojin, D.D. Dlott, R.I. Masel, In Situ Spectroscopic Examination of a Low Overpotential Pathway for Carbon Dioxide Conversion to Carbon Monoxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 15307-15312.
- [56] M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B.A. Rosen, A. Baskin, N. Repnin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch, R.F. Klie, P. Král, J. Abiadé, A. Salehi-Khojin, Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges, *Nature Communications*, 5 (2014) 4470.
- [57] A. Khan, C.A. Gunawan, C. Zhao, Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: Fundamentals and Applications in Energy and Sensors, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 3698-3715.

-
- [58] R.G. Evans, O.V. Klymenko, S.A. Saddoughi, C. Hardacre, R.G. Compton, Electroreduction of Oxygen in a Series of Room Temperature Ionic Liquids Composed of Group 15-Centered Cations and Anions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 7878-7886.
- [59] A.S. Barnes, E.I. Rogers, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, Unusual Voltammetry of the Reduction of O₂ in [C₄dmim][N(Tf)₂] Reveals a Strong Interaction of O₂•⁻ with the [C₄dmim]⁺ Cation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 13709-13715.
- [60] A. Khan, X. Lu, L. Aldous, C. Zhao, Oxygen Reduction Reaction in Room Temperature Protic Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 18334-18342.
- [61] E.E. Switzer, R. Zeller, Q. Chen, K. Sieradzki, D.A. Buttry, C. Friesen, Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: The Addition of Protic Species, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 8683-8690.
- [62] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H.L. Xin, J.D. Snyder, D. Li, J.A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K.L. More, Y. Li, N.M. Markovic, G.A. Somorjai, P. Yang, V.R. Stamenkovic, Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces, *Science*, 343 (2014) 1339.
- [63] H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, Ionic Liquids in Catalysis, *Catalysis Letters*, 145 (2015) 380-397.
- [64] Y. Gu, C. Ogawa, J. Kobayashi, Y. Mori, S. Kobayashi, A Heterogeneous Silica-Supported Scandium/Ionic Liquid Catalyst System for Organic Reactions in Water, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 7217-7220.
- [65] Y. Gu, G. Li, Ionic Liquids-Based Catalysis with Solids: State of the Art, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351 (2009) 817-847.
- [66] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, Solid catalyst ionic liquid layer (SCILL) - A new concept to improve selectivity illustrated by hydrogenation of cyclooctadiene, *Chemical Engineering and Technology*, 30 (2007) 985-994.
- [67] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers, *Green Chemistry*, 11 (2009) 716-723.
- [68] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 10520-10526.
- [69] M. Sobota, M. Happel, M. Amende, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, Ligand Effects in SCILL Model Systems: Site-Specific Interactions with Pt and Pd Nanoparticles, *Advanced Materials*, 23 (2011) 2617-2621.
- [70] O. Brummel, F. Faisal, T. Bauer, K. Pohako-Esko, P. Wasserscheid, J. Libuda, Ionic Liquid-Modified Electrocatalysts: The Interaction of [C₁C₂Im][OTf] with Pt(111) and its Influence on Methanol Oxidation Studied by Electrochemical IR Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 188 (2016) 825-836.
- [71] M. Babucci, A. Uzun, Effects of interionic interactions in 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids on the electronic structure of metal sites in solid catalysts with ionic liquid layer (SCILL), *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 293-297.

-
- [72] O.D. Pavel, I. Podolean, V.I. Parvulescu, S.F.R. Taylor, H.G. Manyar, K. Ralphs, P. Goodrich, C. Hardacre, Impact of SCILL catalysts for the S-S coupling of thiols to disulfides, *Faraday Discussions*, 206 (2018) 535-547.
- [73] J. Snyder, T. Fujita, M.W. Chen, J. Erlebacher, Oxygen reduction in nanoporous metal-ionic liquid composite electrocatalysts, *Nature Materials*, 9 (2010) 904-907.
- [74] J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher, Oxygen reduction reaction performance of [MTBD][beti]-encapsulated nanoporous NiPt alloy nanoparticles, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 5494-5501.
- [75] Y. Tan, C. Xu, G. Chen, N. Zheng, Q. Xie, A graphene-platinum nanoparticles-ionic liquid composite catalyst for methanol-tolerant oxygen reduction reaction, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6923-6927.
- [76] G.R. Zhang, M. Munoz, B.J.M. Etzold, Boosting performance of low temperature fuel cell catalysts by subtle ionic liquid modification, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (2015) 3562-3570.
- [77] G.R. Zhang, M. Munoz, B.J.M. Etzold, Accelerating oxygen-reduction catalysts through preventing poisoning with non-reactive species by using hydrophobic ionic liquids, *Angewandte Chemie - International Edition*, 55 (2016) 2257-2261.
- [78] H.S. Casalongue, S. Kaya, V. Viswanathan, D.J. Miller, D. Friebel, H.A. Hansen, J.K. Nørskov, A. Nilsson, H. Ogasawara, Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode, *Nature Communications*, 4 (2013) 2817.
- [79] K. Huang, T. Song, O. Morales-Collazo, H. Jia, J.F. Brennecke, Enhancing Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Protic Ionic Liquids: The Effect of Anion Structure, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) F1448-F1459.
- [80] E. Benn, H. Uvegi, J. Erlebacher, Characterization of nanoporous metal-ionic liquid composites for the electrochemical oxygen reduction reaction, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (2015) H759-H766.
- [81] Q.C. Tran, V.-D. Dao, H.Y. Kim, K.-D. Jung, H.-S. Choi, Pt-based alloy/carbon black nanohybrid covered with ionic liquid supramolecules as an efficient catalyst for oxygen reduction reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 365-373.
- [82] F. Luo, Q. Zhang, Z. Yang, L. Guo, X. Yu, K. Qu, Y. Ling, J. Yang, W. Cai, Fabrication of Stable and Well-connected Proton Path in Catalyst Layer for High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ChemCatChem*, 10 (2018) 5314-5322.
- [83] M. Qiao, C. Tang, L.C. Tanase, C.M. Teodorescu, C. Chen, Q. Zhang, M.M. Titirici, Oxygenophilic ionic liquids promote the oxygen reduction reaction in Pt-free carbon electrocatalysts, *Materials Horizons*, 4 (2017) 895-899.
- [84] M. Qiao, G.A. Ferrero, L. Fernandez Velasco, W. Vern Hor, Y. Yang, H. Luo, P. Lodewyckx, A.B. Fuertes, M. Sevilla, M.M. Titirici, Boosting the Oxygen Reduction Electrocatalytic Performance of Nonprecious Metal Nanocarbons via Triple Boundary Engineering Using Protic Ionic Liquids, *ACS Appl Mater Interfaces*, 11 (2019) 11298-11305.
- [85] I. Martinaiou, T. Wolker, A. Shahraei, G.R. Zhang, A. Janßen, S. Wagner, N. Weidler, R.W. Stark, B.J.M. Etzold, U.I. Kramm, Improved electrochemical performance of Fe-N-C catalysts

through ionic liquid modification in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 375 (2018) 222-232.

- [86] Y. Yan, X. Ge, Z. Liu, J.Y. Wang, J.M. Lee, X. Wang, Facile synthesis of low crystalline MoS₂ nanosheet-coated CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 5 (2013) 7768-7771.
- [87] W.F. Chen, C.H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J.T. Muckerman, Y. Zhu, R.R. Adzic, Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 943-951.
- [88] S.N. Stamatini, M. Borghei, S.M. Andersen, S. Veltze, V. Ruiz, E. Kauppinen, E.M. Skou, Influence of different carbon nanostructures on the electrocatalytic activity and stability of Pt supported electrocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8215-8224.
- [89] Y. Jia, L. Zhang, G. Gao, H. Chen, B. Wang, J. Zhou, M.T. Soo, M. Hong, X. Yan, G. Qian, J. Zou, A. Du, X. Yao, A Heterostructure Coupling of Exfoliated Ni-Fe Hydroxide Nanosheet and Defective Graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, *Adv Mater*, 29 (2017).
- [90] C. Ke, J. Li, X. Li, Z. Shao, B. Yi, Protic ionic liquids: an alternative proton-conducting electrolyte for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *RSC Advances*, 2 (2012) 8953-8956.
- [91] G.R. Zhang, T. Wolker, D.J.S. Sandbeck, M. Munoz, K.J.J. Mayrhofer, S. Cherevko, B.J.M. Etzold, Tuning the Electrocatalytic Performance of Ionic Liquid Modified Pt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction via Cationic Chain Engineering, *ACS Catalysis*, 8 (2018) 8244-8254.
- [92] S. Feng, G.A. Voth, Molecular dynamics simulations of imidazolium-based ionic liquid/water mixtures: Alkyl side chain length and anion effects, *Fluid Phase Equilibria*, 294 (2010) 148-156.
- [93] W. Jiang, Y. Wang, G.A. Voth, Molecular Dynamics Simulation of Nanostructural Organization in Ionic Liquid/Water Mixtures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 4812-4818.
- [94] K.R. Ramya, P. Kumar, A. Kumar, A. Venkatnathan, Interplay of Phase Separation, Tail Aggregation, and Micelle Formation in the Nanostructured Organization of Hydrated Imidazolium Ionic Liquid, *The Journal of Physical Chemistry B*, 118 (2014) 8839-8847.
- [95] A.M. Smith, K.R.J. Lovelock, S. Perkin, Monolayer and bilayer structures in ionic liquids and their mixtures confined to nano-films, *Faraday Discussions*, 167 (2013) 279-292.
- [96] Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, J.-W. Yan, B.-W. Mao, The Electrode/Ionic Liquid Interface: Electric Double Layer and Metal Electrodeposition, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2764-2778.
- [97] M. Thommes, K. Katsumi, A.V. Neimark, P.O. James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.

-
- [98] W. Kiciński, B. Dembinska, M. Norek, B. Budner, M. Polański, P.J. Kulesza, S. Dyjak, Heterogeneous iron-containing carbon gels as catalysts for oxygen electroreduction: Multifunctional role of sulfur in the formation of efficient systems, *Carbon*, 116 (2017) 655-669.
- [99] F. Jaouen, S. Marcotte, J.-P. Dodelet, G. Lindbergh, Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 1376-1386.
- [100] F. Charretre, F. Jaouen, S. Ruggeri, J.-P. Dodelet, Fe/N/C non-precious catalysts for PEM fuel cells: Influence of the structural parameters of pristine commercial carbon blacks on their activity for oxygen reduction, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2925-2938.
- [101] J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, Molybdenum Phosphosulfide: An Active, Acid-Stable, Earth-Abundant Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 14433-14437.
- [102] B. Szubzda, A. Szmaja, A. Halama, Influence of structure and wettability of supercapacitor electrodes carbon materials on their electrochemical properties in water and organic solutions, *Electrochimica Acta*, 86 (2012) 255-259.
- [103] C. Kunusch, P. Puleston, M. Mayosky, PEM Fuel Cell Systems, in: C. Kunusch, P. Puleston, M. Mayosky (Eds.) *PEM Fuel Cell Systems*, Springer London, London, 2012, pp. 13-33.
- [104] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) 134-145.
- [105] A.L. Gui, F. Endres, G. Wittstock, Influence of Chemical Structure and Temperature on Oxygen Reduction Reaction and Transport in Ionic Liquids, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 231 (2017) 1077-1092.
- [106] M. Krannich, F. Heym, A. Jess, Characterization of Six Hygroscopic Ionic Liquids with Regard to Their Suitability for Gas Dehydration: Density, Viscosity, Thermal and Oxidative Stability, Vapor Pressure, Diffusion Coefficient, and Activity Coefficient of Water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61 (2016) 1162-1176.
- [107] D. Strmcnik, P.P. Lopes, B. Genorio, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials, *Nano Energy*, 29 (2016) 29-36.
- [108] S.-B. Han, Y.-J. Song, J.-M. Lee, J.-Y. Kim, K.-W. Park, Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1044-1047.
- [109] T. Weber, J.C. Muijsers, J.H.M.C. van Wolput, C.P.J. Verhagen, J.W. Niemantsverdriet, Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO₃ to MoS₂, As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 14144-14150.
- [110] N.I. Kim, J.Y. Cheon, J.H. Kim, J. Seong, J.Y. Park, S.H. Joo, K. Kwon, Impact of framework structure of ordered mesoporous carbons on the performance of supported Pt catalysts for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 72 (2014) 354-364.

Lebenslauf

Name: Thomas Wolker

Geburtsdatum: 25.01.1990 (Heydebreck-Cosel, Polen)

Ausbildung

09/2000-06/2009 **Allg. Hochschulreife**, Alexander-von-Humboldt-Gymnasium Schweinfurt

09/2009-10/2012 **Bachelor of Science**, Chemie- und Bioingenieurwesen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Bachelorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Hartmann: *Optimierung der Synthese von ZIF-8*)

10/2012-12/2014 **Master of Science**, Chemie- und Bioingenieurwesen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Masterarbeit unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold: *SCILL-Katalysatoren auf Basis von karbidabgeleitetem Kohlenstoff für den Einsatz in der Elektrokatalyse*)

Berufstätigkeit

11/2013-03/2014 **Praktikum**, BASF (Ludwigshafen)

02/2015-12/2015 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

12/2015-11/2018 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt

seit 02/2019 Vorbereitungsdienst für das **Lehramt an Beruflichen Schulen** in Hamburg

10 Anhang

10.1 Chemikalien und Materialien

Verwendete Chemikalien

<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit / Sonstiges</i>
[EMIM][NTf ₂]	IoLiTec	
1-Bromobutan	Merck	≥98 %
1-Bromodecan	Merck	≥98 %
1-Bromohexan	Acros Organics	≥99 %
1-Bromooctan	Acros Organics	≥99 %
1-Methylimidazol	Solvent Innovations	99 %
Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat	Alfa Aesar	99 %
Ammoniumtetrathiomolybdat	Aldrich	
HiSPEC-3000	Johnson Matthey	20 Gew.-% Pt/C
Kaliumbromid	Sigma-Aldrich	<99%, FT-IR Grade
Kaliumhydroxid	Sigma-Aldrich	≥85 %
Li[NTf ₂]	IoLiTec	99 %
N,N-Dimethylformamid	Grüssing	99,5 %
Nafion-Lösung	Aldrich	5 Gew.-%
Perchlorsäure	Sigma-Aldrich	70 %
Vulcan XC 72R	Cabot	
Wasser, ultrarein	VWR	Grade 1

10.2 Charakterisierungen

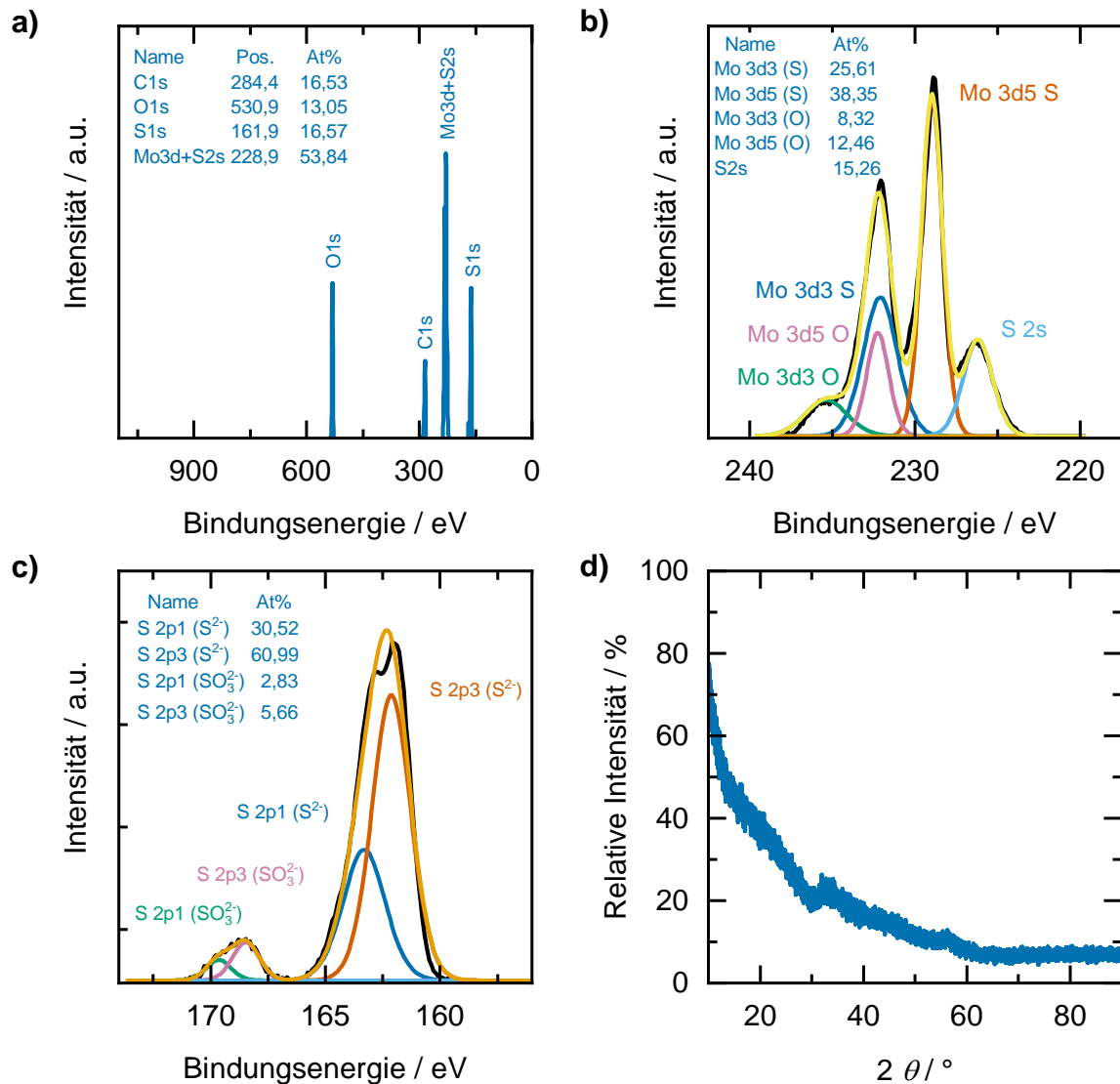


Abbildung 10-1: XPS-Spektren von MoS₂/C: a) Übersichtsspektrum; b) Hochaufgelöstes Spektrum von Mo 3d; c) Hochaufgelöstes Spektrum von S 2p; d) Röntgendiffraktogramm von MoS₂/C.

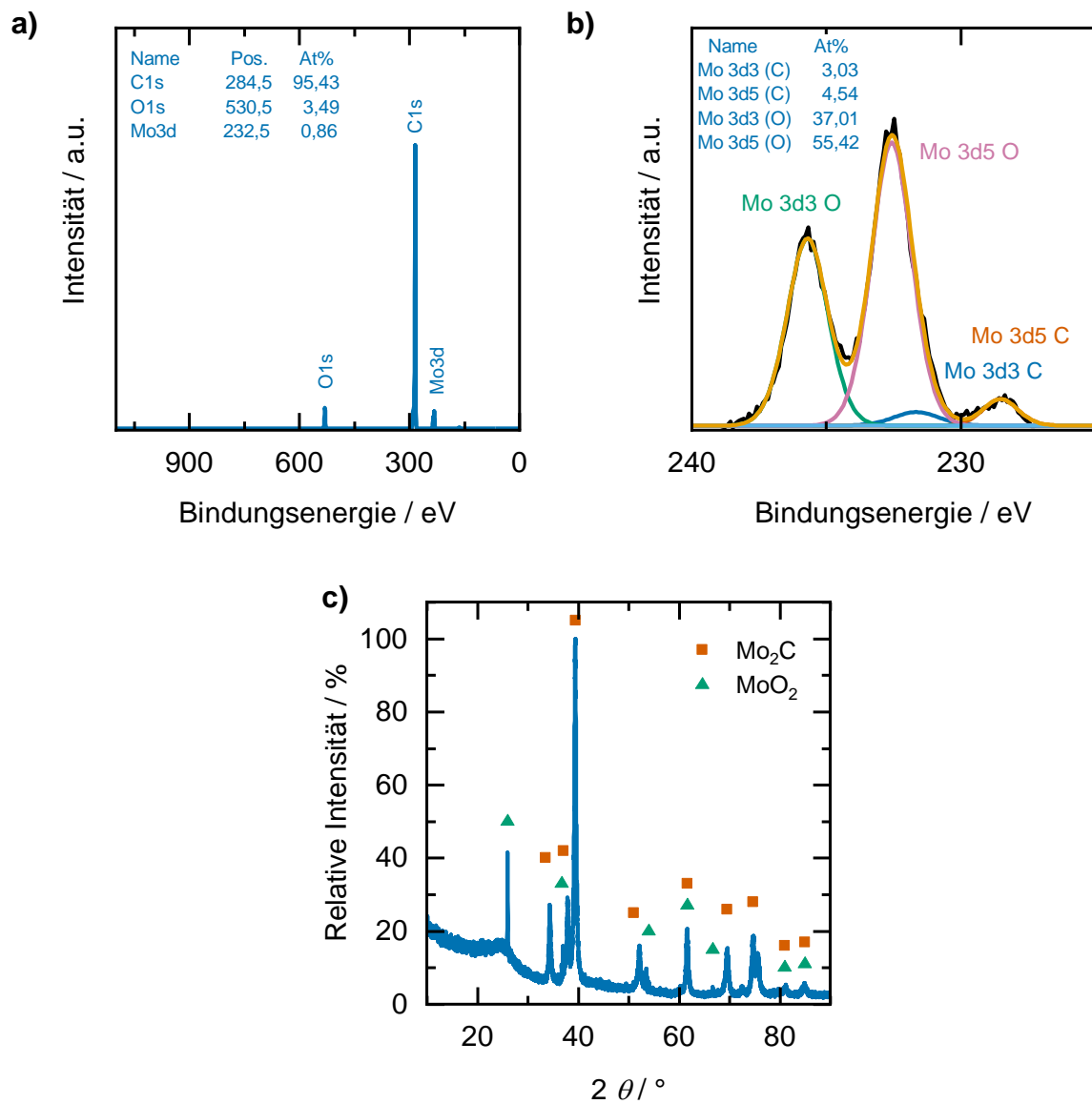


Abbildung 10-2: XPS-Spektren von Mo₂C/C: a) Übersichtsspektrum; b) Hochaufgelöstes Spektrum von Mo 3d; c) Röntgendiffraktogramm von Mo₂C/C und Zuordnung der Reflexe zu Mo₂C (□) und MoO₂ (Δ).

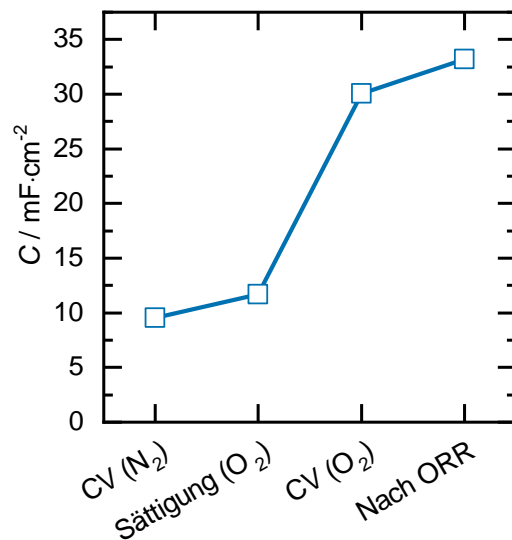


Abbildung 10-3: Zur Untersuchung des sprunghaften Anstieges der Kapazität von Fe-N-C(-S) wurde die Kapazität an charakteristischen Punkten im Messprotokoll neu bestimmt. Zunächst nach einer CV-Messung in stickstoffgesättigtem Elektrolyten, dann nach Sättigung der Lösung mit Sauerstoff, nach einer weiteren CV-Messung in sauerstoffgesättigtem Elektrolyten und schließlich nach der Messung der ORR-Polarisationskurve (0,1 M KOH, Raumtemperatur).